

ACTA PHYSICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

Z. GYULAI, L. JÁNOSSY, I. KOVÁCS, K. NOVOBÁTZKY

REDIGIT

P. GOMBÁS

TOMUS V-6



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

BUDAPEST, 1956-57

UNUSUAL RADIOACTIVITY OBSERVED IN THE ATMOSPHERICAL PRECIPITATION IN DEBRECEN (HUNGARY) BETWEEN APR. 22—DEC. 31, 1952

By

A. SZALAY and D. BERÉNYI Sen.

THE INSTITUTE OF EXPERIMENTAL PHYSICS AND THE METEOROLOGICAL INSTITUTE,
DEBRECEN UNIVERSITY, DEBRECEN

(Received: 3. VII. 1953.)

The authors investigated, by means of an end window β -counter tube Geiger-Müller equipment the activity of precipitation fallen in Debrecen between April 22—December 31, 1952. At times the precipitations showed radioactivity, which proved to be due to fission products deriving from atomic explosions. These anomalous activities, with a lag of a few days, were in correlation of time with the atomic explosions published during the same period. The order of magnitude of the activity calculated for a precipitation of an area of 1/50 sq. metres was 10^{-11} Curie. Calculating this figure to the whole surface of earth it appears obvious that this activity refers to the average value of activity of the whole surface or possibly of the northern hemisphere of the earth rather than to the activity of air masses incidentally drifted here. It appears from the investigations that by using an equipment of adequate sensitivity the fission products of an atomic bomb may be registered even at very considerable distances. The authors are of the opinion that by systematical and internationally organised observations of air masses which were imparted activity by way of atomic explosions or in any other way, the problems of general circulation, the movement of air masses and their interchange between the two hemispheres could be most efficiently studied and thereby the solution of the most recent problems of meteorology approached.

Recently, several authors have been successful in detecting fission products in the atmosphere, as well as in the precipitation, even at very considerable distances from the sites of atomic explosions [1], [2], [3], [4], [11], [12].

By measuring instruments of adequate sensitivity it seemed possible, to show the activity deriving from even greater distances. This assumption induced the authors to collect the precipitation since April, 1952, fallen in Debrecen, Hungary, and to subject the quantity thus collected to systematic radioactivity tests.

A measuring equipment earlier designed in the Institute of Experimental Physics by one of the authors (*A. Szalay*) for tracing radioactive isotopes proved to be sensitive enough for this purpose. It was a Geiger-Müller counting equipment consisting of an end-window-type counter tube provided with an aluminium window 25 mm in diameter and 0,1 mm thick, further an adequate amplifier, a stabilized high tension power source, an impulse recorder, etc., of which the counter tube and the lead shield are presented in Fig. 1. The counter tube was fitted with a straight tungsten wire of 0,1 mm, ending in a small glass bead. A small drawer served for pushing the sample cups below the window of the counter tube, each of which was 24 mm in diameter and 7 mm deep, the thickness of its wall being about 2 mm. The window could be penetrated by

β -rays of medium hardness without any remarkable absorption, but of course it completely withheld all of the α -rays. The sensitivity of the counter tube for γ -rays was about two orders of magnitude lower, consequently the counter did not measure anything but β -rays. The lead shield was thick enough (40 mm) to absorb a considerable part of radioactive γ -rays of the background. The zero-effect of the equipment varied between 13 and 14 impulses per minute. The sensitivity of the measuring instrument was limited by the slight fluctuation

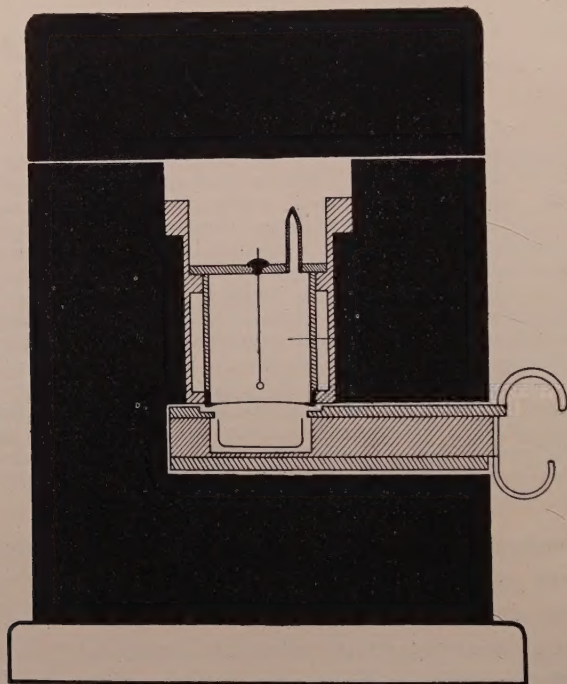


Fig. 1. End-window Geiger-Müller counter tube in a 4 cm thick lead shield. The preparation placed in a glass cup may be pushed in a drawer below the 0,1 mm thick aluminium window of the counter tube.

of the zero-effect and the inevitable statistical errors of particle counting. The geometrical efficiency of the apparatus amounted to 12,4%. Standardising was carried out by the use of a (UX_2) standard source emitting β -rays of known intensity, which allowed expressing the measured activity of the samples also directly in Curieunits. This, however, meant neglecting the absorption of the 0,1 mm thick aluminium window, because we did not know the energies of β -rays emanating from unknown active substances measured in the samples. Except for soft β -rays, the absorption did not amount to any considerable value.

The atmospherical precipitation (rain and snow) collected in a standard raingauge of the Meteorological Institute (159 mm in diameter and a circular

area of 200 sq. cm.) was acidified by a small quantity of pro anal. hydrochloric acid, evaporated in porcelain dishes and then pipetted into the counter cups of standard type, whilst taking care that the traces eventually adsorbed to the wall of the porcelain dishes should be completely washed off by hydrochloric acid into the sample cups. The quantity of the collected precipitation varied according to the intensity of the rainfall from a few to some hundred of ml. After drying, the samples were measured. A period of time of at least 48 hours elapsed from the fall of precipitation to the measurement, and proved to be sufficient to allow the natural short-lived radioactive substances precipitated from air and deriving from radium and thorium emanation, respectively, to decay completely and leave the measuring operations undisturbed. (RaB C. . . ; ThB C. . .). The radon content of air varies in the range of 10^{-14} — 10^{-13} Curie/litre. The presence of natural radioactive matter in the sample cups appeared to be excluded, nor could gaseous radioactive substances be present either, as they were eliminated during evaporation.

Measuring was made by counting the impulses for several hours with the arrangement presented in Fig. 1. The natural effect of the equipment was also determined both prior to and during and after the measuring operations and the mean of the values thus obtained was subtracted from the result of the measurement.

With samples of small activity, counting was continued but for a relatively short time, which means that higher rates of statistical errors were involved; whilst with preparations of higher activity, measuring was carried out in series for several weeks to determine the extent of atomic fission products and their respective half-periods with adequate accuracy.

The results of the measurements made between April 22 — December 31, 1952 are plotted against calendar time in Fig. 2. Activities are presented by the ordinates indicating the actual number of impulses counted per minute, but in addition they are given in Curie units calculated from testing factors of the counter tube as well. (Here the geometrical efficiency was considered, whilst the absorption by the aluminium window was again neglected). The length of the full black stripes shows the mean value of the determinations whereas signs indicate the probable limits of statistical errors. The quantity of precipitation is likewise shown in the figure by the white stripes plotted on separate ordinates drawn downwards; they are plotted in millimeters, but their volume as collected from the ombrometer area of 200 sq. cm is indicated as well.

Fig 2 shows, in a striking manner, the unusually high values of activity occurring at certain times for a period of one or two weeks, though the general level of the activity is usually very low, not exceeding the limits of statistical errors. Some of the measurements gave even negative values for the activities, a fact which is due to statistical fluctuations and the errors of measurement deriving from them. As, however, we did not wish either to smooth or omit any of the results obtained, it was decided to present these negative values as well.

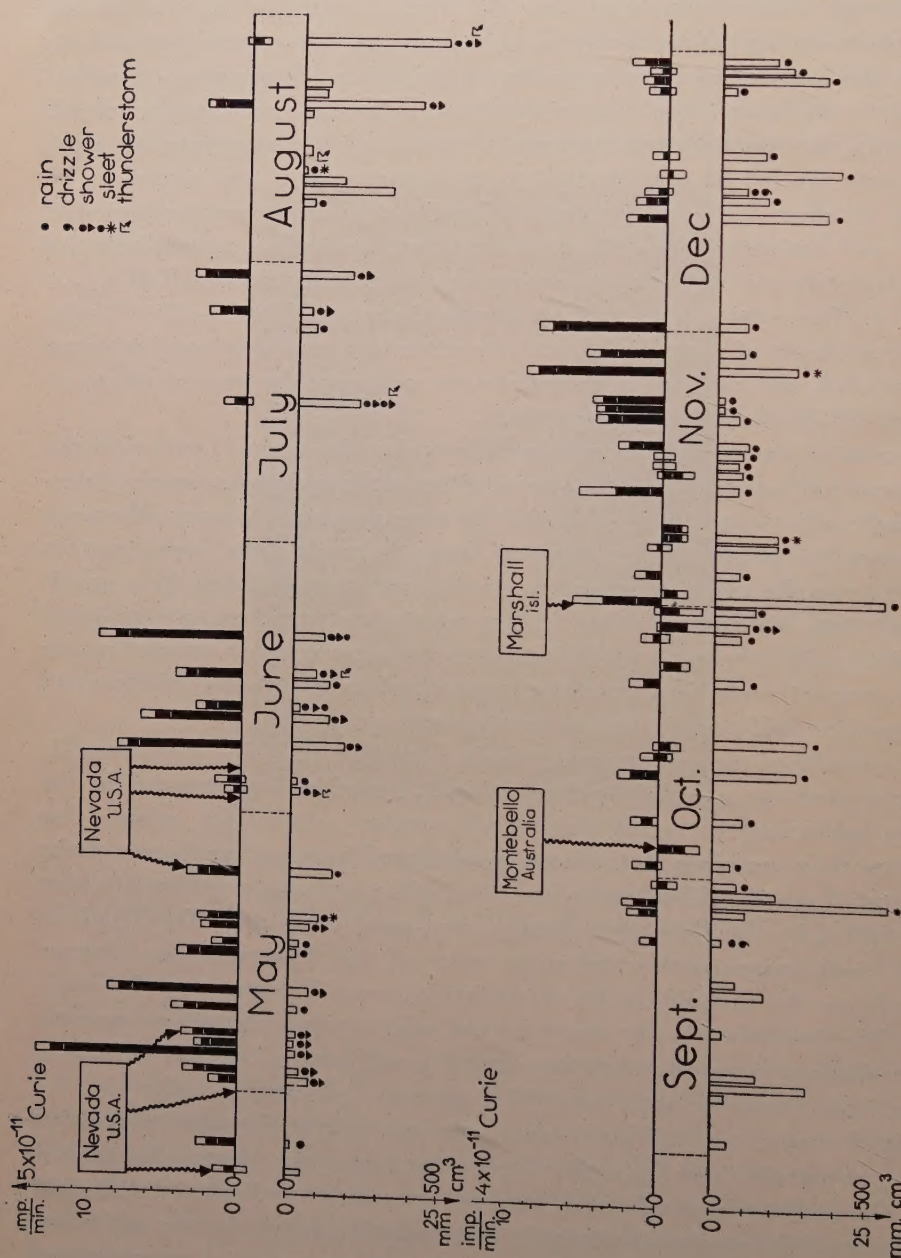


Fig. 2. Activity of the atmospheric precipitation between April 22 — December 31 1952, in Debrecen (Hungary). Ordinate, above right: activity in 10^{-11} Curie units; above left: actually counted impulses in units per minute; below right: quantity of rain in cm^3 collected from an area of $1/50 \text{ sq. metres}$; below left: quantity of rain in mm.

It may be seen from Fig. 2 that there is no immediate correlation whatever between the quantity of precipitation fallen and the activity figures. Thus e. g. the small quantity of precipitation that fell on May 5 showed an outstanding activity, whilst no significant value could be obtained from the considerable quantity of precipitation on August 26.

The sites and the dates of the experimental atomic explosions taking place during the period of investigations have been compiled from different references as far as they were available, or published at all [5, 6]. They are presented in Fig. 2. Comparison of these data with the periods of extraordinary activity, gives a correlation the existence of which can not be doubted. The experimental atomic explosions at Nevada are followed by increased activities. During the investigated period all the published atomic explosions (except that at Montebello) resulted in higher activities, thus presenting themselves in our tests. On the other hand, all observations of increased activity could be correlated with some of the known atomic explosion experiments. The establishment of an even more definite correlation was somewhat disturbed partly by the fact that during springtime in 1952 a great number of experimental bombs were exploded in Nevada which resulted in a mixing of the activities and partly by the fact that the period from July to September in 1952 was unusually scanty in rainfall, making observations impossible. In August and September some of the precipitation samples could not be tested for technical reasons. It is interesting to note that the activity issuing from the explosion of the British experimental bomb at Montebello Island (Northern-Australia) could not be demonstrated in our tests. From the scarce informations available on this subject it was learned that the bomb was fired in a ship i. e. at sea-level, consequently, the explosion thrust up large quantities of mud and water, and that the mushroom of the explosion did not reach higher atmospherical levels but an altitude of 3,6 kilometers only. Thus it appears probable that the greater part of the fission products was trapped in the water and mud, and it was due to the small height of the cloud that it soon descended into the sea, without being widely scattered. The activity of the bomb fired on November 1, 1952 at the Marshall Islands (near Eniwetok) [6] was well measurable in the precipitation tested three weeks later at Debrecen. This last was supposed to be a hydrogen bomb [6] though there was no official comment on this question. As, however, no fission products may be obtained from the synthesis of atoms of lowest atomic weight, the radioactivity observed in the tests at Debrecen might have derived from the products of fission coming from the chain reaction applied for firing the bomb.

In order to ascertain whether the observed activities actually derived from fission products or not, the decay rate of the most active precipitations was observed for a long time. Fig. 3 shows a decay curve representing the decay rate plotted against time of the rain fallen on November 26, 1952. It may be seen from the curve that the radioactivity decreases at first at a

higher, then later at a lower rate and is observable for about two months. It could also be stated that what was tested was not homogeneous radioactive matter but rather a mixture of isotopes of various half-periods. In Fig. 4 the activities presented in Fig. 3 have been transferred to the ordinates plotted in \log_{10} scale. In the case of a homogeneous radioactive matter the graph of similar plotting should represent a straight line whereas the plot obtained here resembles rather a series of lines of different slopes. Preparations of this kind are a mixture consisting of a finite number of radioactive materials with different half-periods

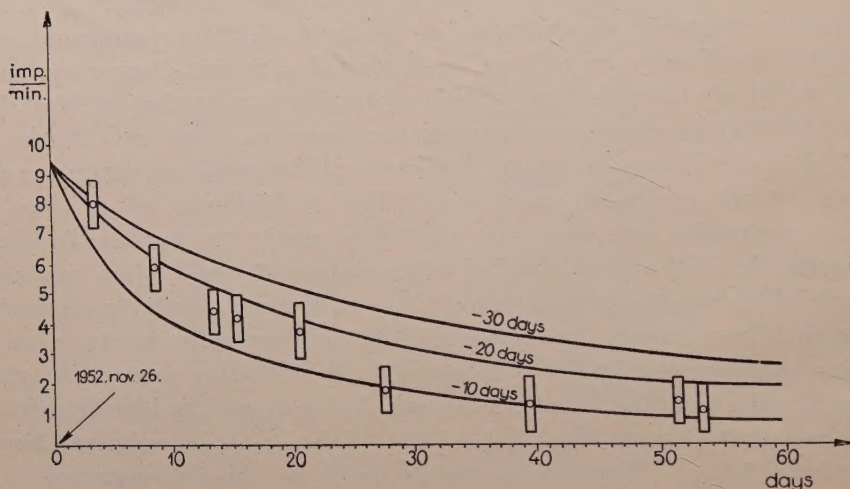


Fig. 3. Decay as a function of time, of activity of atmospheric precipitation collected on November 26. Abscissa = time in days; ordinate = activity of β -rays in arbitrarily chosen units. The curves represent decay curves calculated from the empirical formula $I(t) = I(1) \cdot t^{-1.2}$ with three different parameters, i. e. by assuming that the fission occurred 10, 20 and 30 days before the first test.

and initial intensities. The total of measurable intensities may be described in the formula

$$I(t) = A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t} + \dots + A_i e^{-\lambda_i t} + \dots + A_n e^{-\lambda_n t}, \quad (1)$$

where $I(t)$ may be measured at different times. Should the intensity of the preparation allow making accurate measurements, A_i and λ_i could be determined by $2n$ measurements. Such measurements however, do not lend themselves to practical use, because n is an unknown number of considerable value about 200 or so [9]. Otherwise the substances contained in the precipitation would have undergone a partial chemical separation prior to measurement. In course of evaporation the gaseous products of fission (e. g. radioactive isotopes of krypton and xenon) disappear, the short-lived products decay, etc. Consequently, the preparation to be measured may contain but one part of the numerous products formed at the moment of the atomic explosion. A further

difficulty presents itself by the low intensity, resulting in considerable statistical errors inherently connected with the measurements.

It would be even more interesting to determine the date of atomic explosion from which the activity derived. In this way it would be possible to ascertain the correlation between the precipitation and the explosion even more reliably. As the short-lived products will decay first and the others will follow in due sequence, in principle an approximate solution might be offered by considering the half-life of the products still being present in the measured preparation. Naturally, the above mentioned reasons will effect the accuracy

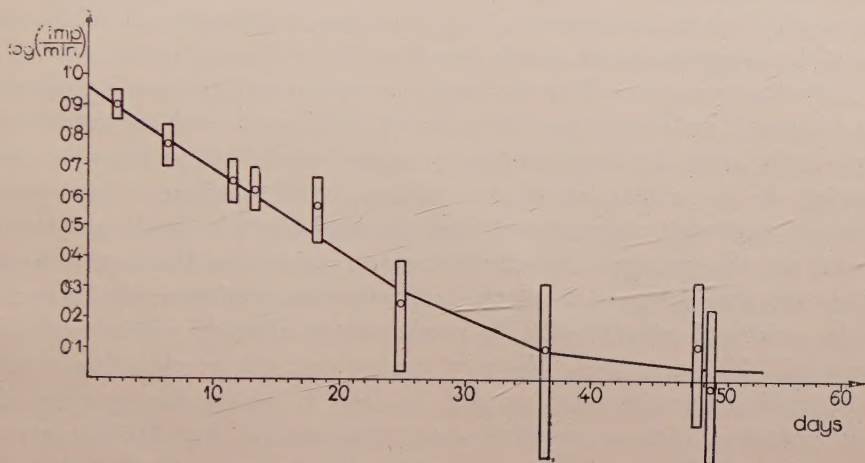


Fig. 4. Decay curve against time of the activity of atmospherical precipitation collected on November 26. Abscissa = time, in days; ordinate = activity, \log_{10}

of this method too. The decay rate of the whole amount of fission products is given in good approximation by the so-called «normal curve» [8] and the respective formula of approximation, both known from literature :

$$I(t) = I_{(1)} \cdot t^{-1,2}, \quad (2)$$

where $I(t)$ is the intensity measured at time t , $I_{(1)}$ is that at $t = 1$ regardless of the choice of unit for t . The time of explosion is given by $t = 0$. The formula may be used for values of $t \geq 1$. The decay curve of the preparation obtained from atmospherical precipitation may in principle be smoothed out in either a numerical or a graphical way. This possibility was already put forward by N. Y. Holter and W. R. Glascock [4], we do not therefore enlarge upon the simple theoretical calculation. The great statistical error deriving from the low activity of the precipitation bars the possibility of an accurate smoothing of the measured data. The curve resulting from the above formula (2) plotted in Fig. 3 represents three assumed dates of fission : 10, 20 and 30 days, respectively, prior to measurement. The first point of measurement corresponds, of course, to any of the

parameters, as the value of I_1 was calculated just at this point. As may be seen, accurate fixing of time is hardly possible because of the errors of measurement, the date of November 10 appears to be the most probable as it does not differ much from November 1, the day when the atomic explosion experiment was carried out at the Marshall Islands, and the more so if we consider that the preparation could not contain all the fission products any more, whereas the formula refers to the complete fission product mixture.

As appears from Fig. 2, the activity measured at Debrecen is always in phase lag compared to the published calendar date of the explosion, obviously due to the great distance, and accordingly, to the time interval sufficient for the products of fission to be dispersed. It is of interest to compare these data with those of the prevailing wind speeds (see Part II).

A further question calling for comment is that arising from a comparison of the amount of radioactive matter measured at Debrecen with the total amount of active substances developed at the site of explosion. Such a comparison might throw light on the problem whether what was actually measured here was the activity of relatively concentrated atmospherical shreads incidentally drifted here or it was the average radioactivity more or less evenly distributed throughout the whole atmosphere of the earth. Estimations must of course be limited here only to orders of magnitude. The ombrometer collected precipitation from an area of $1/50$ sq. metres. We may assume that the precipitation thus collected brought down the total amount, at least in order of magnitude, of the activity contained in the atmosphere above this area (cf. Part II). According to our experiences this represents an activity of the order 10^{-11} Curie. Assuming an even distribution over the whole atmosphere of the earth, the total of activity referred to the whole surface of the earth ($5,10^8$ sq. km = $5,10^{14}$ sq. m) amounts to about 10^6 Curie. As, however, the activity released at the explosion of an atomic bomb represents — according to the data of the literature [7] an amount by far higher than the one above (one week after the explosion it amounted to 10^7 and one month after it to $2,10^6$ Curie) it appears that the radioactivity observed here is to be considered an average activity of the atmosphere, i. e. the same could have been observed with an apparatus of equivalent sensitivity at any other place as well.

The intensity of the radioactivity thus registered (10^{-11} Curie) is relatively low. It is lower than the range which may give rise to anxiety because of biological or other effects adverse to industry (e. g. photography), and does not interfere with any scientific research or testing work.

II. Meteorological evaluation of the results

Meteorological investigations have always encountered difficulties when attempting to solve the problem of general circulation. Atomic explosions now

offer possibilities to approach this problem from a new angle. The use of atomic explosions to this end is mentioned also in the literature. *H. Lobnitzer* [13] proposes to provide air masses with activity and trace their course on this basis. *H. Israel* [14] puts forward the idea of making activity measurements with Geiger-Müller counter equipments.

Determining general circulation of the atmosphere by measuring the activity of precipitation represents a special way of investigations. Its advantage, the accessibility of precipitations is, however, what may be considered its disadvantage and the weak point of the whole method as well, namely, precipitations are not continuous but temporary phenomena, beyond our power and thus they do not offer possibilities for uninterrupted observation.

The limitation is particularly felt when we want to investigate the activity of precipitation coming from a given place.

It is principally the origin and nature of the activity of precipitation which should be cleared up first. It is well known that the formation of precipitation is bound up with the presence of the so-called condensation nuclei. Obviously, these nuclei are the bearers of radioactivity as well. They represent either genuine fission products reaching the site where they fell down in the course of condensation or they derive from other constructional parts of the bomb in the instant of explosion, or they come from the earth and got with their acquired activity into the upper strata of the atmosphere. The size of condensation nuclei is in general ranging from 0,2 to 0,4 microns. The rate of fall of similar small particles is described in the formula of Stokes

$$v = 1,26 \cdot 10^{-6} r^2 (\text{cm sec}^{-1}),$$

where v is the velocity of the falling particle, r is its diameter expressed in microns as unit. A particle with 0,4 μ diameter falls 1,73 metres a day, i. e. 51,9 metres in 30 days. Consequently it takes some 200 days or so for a particle to reach the ground surface from an altitude of 10 kilometers (the local average altitude of the stratosphere). Thus, the particles of 0,4 or less microns rushed up with the explosions will remain for a considerable length of time in the upper strata of the atmosphere.

There are also other data offered for reference regarding the behaviour of pollution in the atmosphere. It is widely known that when the volcanic eruption of Krakateo in August 1883 took place, a tremendous quantity of solid stuff was rushed into the upper regions of the atmosphere, and this quantity exceeded by many orders of magnitude the quantity thrust up into the air by any of the atomic explosions. The presence of pollution in the atmosphere could be demonstrated as late as three years after the volcanic eruption. Besides, certain weather conditions may produce such violent tempests that they whirl up the dust of deserts and carry it across seas and oceans distances of several thousands of kilometers. Thus e. g. the dust of the Sahara is deposited in the Alps

or even further; such phenomena are not unfrequent and occur almost every year.

There is therefore nothing extraordinary in the fact that the products of fission rushed into the upper regions of the atmosphere by atomic explosions should get here. But how does this process take place? The products of uranium fission are moved by the explosion as high as the stratosphere where they enter the western air current carrying them at a speed of 80—100 kilometers per hour in eastward direction. In the meantime, due to interchange, they will be scattered in all directions by turbulence. Depending on the altitude of the explosion i. e. whether the bomb exploded near the ground or at a higher level, particles of water and earth which were imparted activity by the products of fission may reach the upper regions as well. The large size particles will gradually fall down in a short time, the finer ones, however, will float in the air for a considerable length of time, according to the above mentioned calculation.

The activated fine size particles drifting high in the air, together with the air masses, will partake in the meteorological processes, and part of them will be brought down to the earth by frontal precipitation. At large distances from the site of atomic explosions radioactivity may assume high values for a longer time only in the upper regions. A few days after the atomic explosion these particles form more or less closed air masses, after a longer period, however, they will be scattered, so that when reaching lower regions they will become extremely diluted. Consequently *considerable activities may be expected only by such precipitation processes in which the air involved in the process originates in upper atmospheric strata* i. e. in altitudes of 6—8 kilometers. These phenomena occur, obviously, in cases of cold fronts and showers and thunder storms are connected with them.

As known from the research work of C. H. Junge [15] local pollution above continental Europe does not reach higher than about 3 kilometers. These polluting substances may also set in motion condensation processes; moreover, it may occur that these substances in consequence of the processes taking place on cold fronts at a certain period of time after the atomic explosions will get as high as the regions bearing intensive activity, and may bring down to the ground together with the precipitation, part of the activity. Of course, local pollution may be expected to play this role only in cases of cold fronts. In the cases of warm fronts, however, where condensation processes hardly exceed the heights reached by pollutions of local source, no similar processes are likely to occur. According to the above assumption the active pollution particles floating in the atmosphere, where condensation processes reach higher regions, are brought down in larger quantities by cold front (showers) than by warm front precipitation (See Fig. 5).

It should further be assumed that in the condensation processes taking place in upper atmospheric regions in certain weather situations, there may be

involved pollutions other than local ones, not originating from the sites of atomic explosions either. Such processes may occur chiefly in the so-called V/b (cyclone-path) weather situations.

The route of the particle rushed into high atmospheric level may be accurately calculated by the formula described on p. 438 [7] loc. cit. As, however, the data necessary for the use of this formula are not available, we attempt to approach this problem from another angle. The site of the atomic explosions in the deserts of Nevada is at a distance of about 10 000 kilometers from Debrecen. Considering a rate of travel of 100 kilometres per hour the

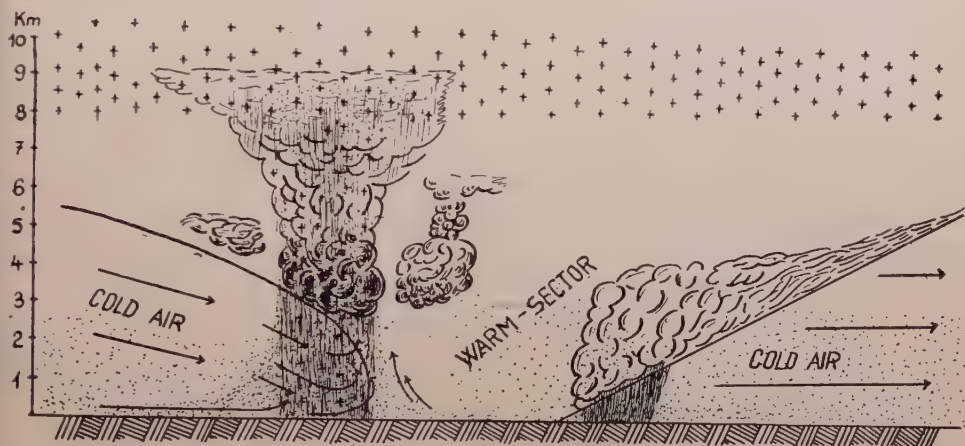


Fig. 5. The well-known cyclone model of Bjerknes, together with the precipitation formed at the front surfaces. Pollution in the lower region of atmosphere is marked by dots, whilst that in levels 8—10 km high is marked by crosses. The process of the activation of precipitation at the cold front is presented.

particles will cover this distance in 4,2 days, provided that they follow the course of the largest circle, i. e. the shortest route. Since the actual route followed by the particles is longer, we may consider 5—6 days as necessary for the maximum activity to reach the atmosphere of Debrecen. The effect of the explosion taking place on May 1 was measured here in the precipitation of May 5 and its course was plotted in the synoptic chart of May 5 for the altitudes of 5—6 km (see Fig. 6). It appears probable that large activities occurring in the upper atmospheric regions may be expected only if the activated particles are brought by the jet stream. If, however, this stream passes by at a considerable distance from the point of observation, or the explosion takes place far from it, the activity will present itself later and its intensity will be considerably lower. No activity of precipitation may be expected if the bomb was exploded in earth or water.

The second larger explosion took place on November 1, on the Marshall Islands. The distance of this site from Debrecen is 26 700 kilometers, measured in westward direction. The respective activity was registered here after 21 days, giving an average rate of extension of 53 km per hour, which appears to be quite acceptable.

The results of precipitation tests gathered so far do not afford a possibility to draw reliable conclusions concerning the general circulation of the atmosphere. The Marshall Islands are situated near the Equator and the fact that the products of an atomic bomb exploded at that place were present in the precipitation collected at Debrecen may be considered as a proof that the tropical atmosphere of the northern hemisphere in the upper regions forms a uniform pattern with the atmosphere of the higher latitudes. This is in fair agreement with the recent views on general circulation. The earlier ones maintained that the activity originating in the tropics should have descended in subtropical regions and could not have reached us. No opinion may be formed, however, on the basis of the data hitherto available concerning connection of the northern and southern hemispheres, although we may assume that in case the intertropical front is in the southern hemisphere (in winter), and the site of the atomic explosion lies somewhere north of this front, the products of explosion may reach us, because in this case that site belongs to the stream pattern of the northern hemisphere.

The investigation on the distribution of activity in the vertical direction forms a further problem, which, however, may not be approached by precipitation tests. We are likewise not in a position to make a definite statement concerning the radioactivity of the frontal precipitations of different nature, as in many cases, notably with occluded fronts, because in the content of the ombrometer the cold front precipitation cannot be separated from that of the warm front. This of course reduces our previous view to a theoretical assumption.

The distribution in the vertical direction and the radioactivity actually measured in the precipitation appear to offer a fruitful object. This problem could, however, be approached only by samples collected with airplanes.

It appears probable that radioactive particles may reach the ground in ways other than by precipitation, but these cannot be determined by precipitation tests. For details of this method see the work of *W. Herbst* [16].

But a far clearer view could be gained even by precipitation tests provided that they were carried out at different stations of the country instead of at a sole one. A perfect picture could be gained, of course, by data collected on a large scale, at least from a territory of the range of a continent and studied by synoptic methods.

The microscopic-mineralogical investigation of the matter remaining behind from the evaporated precipitation would also be necessary, because this could throw light on its origin.

Also the systematical investigation of the radioactivity of the dust floating in the air might offer a promising task; this could be carried out as quite independent of any precipitation phenomena.

REFERENCES

1. Norman J. Holter and Wilford R. Glasscock: Tracing Nuclear Explosions, *Nucleonics*, **10**, 10—13, 1952.
2. D. C. Rose and J. Katzman: Radioactive Deposits Found at Ottawa after the Atomic Explosions of January and February, 1951. *Canadian Journal of Physics*, **30**, 111—116, 1952.
3. Hubert Garrigue, *Comptes Rendus*, **223**, 1447, 1951.
4. Hubert Garrigue: Sur la radioactivité anormale de l'atmosphère, *Comptes Rendus*, **235**, 1498—99, 1952.
5. A. S. A. News, **2**, 151—153, 1953.
6. A. S. A. News, **2**, 210—213, 1953.
7. The Effects of Atomic Weapons, pp. 250—252. Mc Graw Hill Book Co, New York, 1950.
8. H. F. Hunter, N. E. Ballou, *Nucleonics*, **9**, No 5, 1951.
9. *Rev. Mod. Phys.* **8**, 513, 1946.
10. *Bull. At. Sci.* **VIII**, 204, 1952.
11. M. Eisenbud and J. H. Harley: Radioactive Dust from Nuclear Detonations, *Science*, **117**, 141, 1953.
12. W. W. Meinke: Observations on Radioactive Snows at Ann-Arbor, Michigan. *Science*, **113**, 545, 1951.
13. H. Lossnitzer: Die Bedeutung der Strahlungsmethoden für die Dynamik der Atmosphäre, *Ber. Dtsch. Wetterd. U. S. Zone*, Nr. 35, pp. 76—79.
14. H. Israel: Radioactivity of the atmosphere, *Compendium of Meteorology*, **1**, 157, 1951.
15. Ch. Junge: Austausch und grossräumige Vertikalverteilung von Luftbeimengungen, *Annalen der Meteorologie*, 7—9, 1951.
16. W. Herbst: Radioaktive Isotope in der meteorologischen und angewandtmeteorologischen Forschung, *Annalen der Meteorologie*. **6**. 1952.

НАБЛЮДЕНИЕ НЕОБЫКНОВЕННОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ В ОСАДКАХ В ПЕРИОД ОТ 22-ГО АПРЕЛЯ ДО 31-ГО ДЕКАБРЯ 1952 Г. В Г. ДЕБРЕЦЕН

А. САЛАЙ и Д. БЕРЕНЬИ

Резюме

Авторами была исследована радиоактивность дождей в период от 22-го апреля до 31-го декабря 1952 г. в г. Дебрецен с помощью счетчика Гейгера—Мюллера для β -частиц с конечной окошкой. Осадки иногда оказались радиоактивными. На основе времени полураспада радиоактивность оказалась продуктом ядерных расщеплений, несомненно происходящим от атомных бомб. Аномальная активность была в согласии со взрывами опытных атомных бомб, испытание которых опубликовалось в это же время. Опоздание составляло несколько суток. По порядку величины активность была 10^{-11} Кюри в осадках на $1/50 \text{ m}^2$ площади. Сравнивая это с площадью поверхности земного шара, активность можно считать скорее средней по всей атмосфере Земли, или северного полушария, чем активностью случайно пришедших масс. Из исследований видно, что с достаточной чувствительными счетчиками можно обнаружить продукты расщепления атомной бомбы на очень больших расстояниях. По мнению авторов и этим путем можно было бы исследовать общее воздушное обращение, движение воздушных масс, обмен воздухом между северным и южным полушариями при помощи международно организованных наблюдений. Эти наблюдения воздушных масс, сделанных активными атомными взрывами или другим методом, оказали бы помощь в разрешении самых актуальных вопросов метеорологии.

RELATIVISTISCHE WELLENGLEICHUNG DES NUKLEONS

von
NIKOLA ST. KALITZIN

BULGARISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, PHYSIKALISCHES INSTITUT, SOFIA, BULGARIEN

(Vorgelegt von K. F. Novobátzky. — Eingegangen: 1. VI. 1954)

Aus der experimentaler Tatsache, dass das Nukleon in acht verschiedenen Zuständen vorkommt, ergibt sich die Forderung: der Spinor, welcher zur Darstellung des Nukleons dienen soll, muss mit 8 Komponenten sein. Nach *É. Cartan* [1] gibt uns ein Spinor mit 8 Komponenten eine lineare Darstellung der Drehungsgruppe im Raume von 6 Dimensionen. Daraus ziehen wir den Schluss: der Raum des Nukleons muss sechsdimensional sein. Wir verallgemeinern nach [1] die Diracsche Gl. des Elektrons im Raume E_6 und bekommen 6 Fundamentaltensoren anstatt 4, die in der Diracschen Theorie auftreten. Wir versuchen hier eine physikalische Deutung diesen Tensoren zu geben und bekommen, auf Grund der Symmetrie, welche zwischen dem gewöhnlichen und isotopischen Spin besteht, für die magnetische Momente des Protons und des Neutrons Werte, die mit dem Experiment in guter Übereinstimmung stehen können, wenn die Mesonmasse $\mu = 1223 m_e$ gewählt wird.

Zur Beschreibung des Verhaltens von Protonen und Neutronen, den Bausteinen des Atomkernes, wird in der modernen theoretischen Physik gewöhnlich die relativistische Wellengleichung von Dirac herangezogen. Wie bekannt, wird die Gleichung von Dirac mit grossem Erfolg auf das Elektron und das Positron angewandt. Ihre Anwendung auf das Nukleon (Proton, Neutron) aber ist unserer Ansicht nach grundsätzlich unangebracht und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Anzahl der möglichen Zustände eines Teilchens, welches von der Diracschen Gleichung beschrieben wird, ist vier, nämlich: Spin $+\frac{1}{2} h$, Spin $-\frac{1}{2} h$, plus entsprechende Zustände mit negativer Energie. Wenn wir nach der Hypothese der Ladungsunabhängigkeit der Kernkräften annehmen, dass das Proton und das Neutron zwei verschiedene Zustände eines Teilchens, des Nukleons, sind, so ist die Anzahl der möglichen Zustände des Nukleons acht, nämlich vier für das Proton und vier für das Neutron, wobei die Zustände mit negativer Energie miteingeschlossen sind. Es ist klar, dass eine Theorie (wie die von Dirac) welche mit vier Zuständen operiert, nicht imstande ist, ein acht verschiedene Zustände annehmendes Teilchen zu beschreiben.

2. Wenn m_0 , die Ruhmasse des beschriebenen Teilchens, gleich Null ist, so ergeben sich die Diracschen Wellenfunktionen ψ_n in Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes als Lösungen der Wellengleichung

$$\Delta \psi_k - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi_k}{\partial t^2} = 0.$$

Das ist die Wellengleichung des Photons und des Neutrinos, woraus folgt, dass die Wellengleichung von Dirac mit dem Photonenfeld (Neutrino-feld) eng verbunden ist. Bei der Nukleonenwechselwirkung aber wird die Hauptrolle von dem Mesonfeld gespielt. Die wahre Gleichung des Nukleons muss für $m_0 = 0$ in die Gleichung des Mesons und des Mesonfeldes übergehen.

3. Die wahre Gleichung des Nukleons muss seinen isotopischen Spin ergeben. Es ist nicht zu sehen, wie man aus der Gleichung von Dirac den isotopischen Spin des Nukleons bekommen kann.

4. Das magnetische Moment des Nukleons, berechnet nach der Theorie von Dirac, beträgt: Proton $+1$ Kernmagneton, Neutron 0 Kernmagnetone. Die Beobachtung ergibt folgende Werte: Proton $+2,7896$ K. M., Neutron $-1,9103$ K. M. Hier ist offenbar eine grosse Diskrepanz zwischen der Theorie von Dirac und der Wirklichkeit.

In der vorliegenden Arbeit stellen wir eine neue Wellengleichung zur Beschreibung des Verhaltens und der Eigenschaften des Nukleons auf. Hierbei gehen wir von den folgenden experimentellen Grundtatsachen aus:

1. Das Proton kann sich in ein Neutron verwandeln und umgekehrt. Demzufolge müssen das Proton und das Neutron als verschiedene Zustände eines Teilchens, nämlich des Nukleons, betrachtet werden.

2. Die Anzahl der möglichen Zustände, welche ein Nukleon annehmen kann, ist acht, nämlich Proton mit Spin $\pm \frac{1}{2} h$, Neutron mit Spin $\pm \frac{1}{2} h$, plus entsprechende Zustände mit negativer Energie.

Zur Darstellung eines Teilchens, welches 8 Zustände annimmt, ist ein Spinor φ_k mit 8 Komponenten notwendig. Nach *E. Cartan* [1] Bd. I, S. 3 gibt uns ein Spinor mit 8 Komponenten eine lineare Darstellung der Drehungsgruppe im Raume von 7 oder 6 Dimensionen ($8 = 2^3$; $7 = 2.3 + 1$; $6 = 2.3$). Nach [1] Bd. II, S. 72 aber, können die Gleichungen von Dirac nur für einen Raum mit gerader Dimensionenzahl verallgemeinert werden.

Es folgt daraus, dass der Raum des Nukleons sechsdimensional sein muss. Aus einem Versuchsergebnis — Anzahl der Zustände des Nukleons — haben wir die Grundannahme unserer Theorie gezogen: der Raum des Nukleons ist sechsdimensional. Die Wellenfunktionen des Nukleons sind in diesem Raum zu betrachten.¹

¹ *Raschko Zaycoff* hat in seinen Arbeiten [2] im Jahre 1933 wohl als Erster achtkomponentige Spinoren in die theoretische Physik eingeführt. Zaycoff wendet seine Theorie auf das Elektron an, indem er einigen Tensorgrössen keine physikalische Deutung gibt. Eine Deutung des achtkomponentigen Spinors, welche unserer Deutung näher steht, ist von *A. Pais* in seiner Arbeit [3] gegeben. Beim ihm spielen die zwei zum Minkowski-Raum zusätzlichen Koordinaten x^1 und x^2 die Rolle der Winkel im Raume des isotopischen Spins. Auf diese Weise geht die Symmetrie zwischen den Koordinaten von Minkowski und den neuen Koordinaten verloren. Somit verschwindet ebenfalls die Symmetrie zwischen dem gewöhnlichen Spin und dem isotopischen Spin.

I

Zur Aufstellung unseres Gleichungssystems benutzen wir einen pseudoeuklidischen sechsdimensionalen Raum E_6 mit den Koordinaten $x^1, x^2, x^3, x^4, x^5, x^6$. Die drei Koordinaten x^3, x^4, x^5 sind die gewöhnlichen kartesischen Koordinaten unseres physikalischen Raumes $E_3 = (x^3, x^4, x^5)$. Die Koordinate x^6 ist die Einsteinsche relative Zeit. Die Koordinaten x^1 und x^2 sind die neuen Koordinaten des Nukleonenraumes. Sie sind reell.

Indem wir das Buch »La théorie des spineurs« [1] von \acute{E} . Cartan benutzen, bekommen wir die folgende Verallgemeinerung der Diracschen Gleichung in E_6 :

$$\left(- \sum_{n=1}^5 a_n P^n + a_6 P^6 - a_7 m_0 c \right) \varphi_k = 0. \quad (1)$$

$$k = 1, 2, 3 \dots 8.$$

Dabei bedeuten

$$-P^n = \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial x^n} + \frac{e}{c} V^n; \quad n = 1, 2, \dots, 5,$$

$$P^6 = \frac{h}{i} \frac{\partial}{c \partial x^6} - e V^6. \quad (2)$$

(V^1, V^2, \dots, V^6) ist der Vektor des elektromagnetischen Potentials in E_6 , dessen Komponenten V^3, V^4, V^5, V^6 mit den gewöhnlichen Komponenten des gleichen Potentials im Raume von Minkowski $E_4 = (x^3, x^4, x^5, x^6)$ übereinstimmen. V^1 und V^2 können nach [4] als Gravitationspotentiale gedeutet werden. Die Grössen $\alpha_j, j = 1, \dots, 7$ sind achtreihige Matrizen und zwar

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$a_5 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad a_6 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$a_7 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (3)$$

m_0 ist die Eigenmasse des Nukleons, c — die Lichtgeschwindigkeit in Vakuum — h ist die durch 2π dividierte Planksche Konstante ($= \hbar$ nach der alten Bezeichnung), e ist die elektrische Ladung des Protons.

Wir nehmen an, dass das Nukleon eine ebene, monochromatische Welle in Richtung von x^1 und x^2 darstellt. Mit anderen Worten nehmen wir an, dass die Verbindung zwischen dem Raum E_6 des Nukleons mit dem Minkowski-Raum $E_4 = (x^3, x^4, x^5, x^6)$ durch die symbolischen Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial x^1} = i\omega, \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial x^2} = i\lambda$$

hergestellt ist. λ , ω sind positive Konstanten, welche, wie wir gleich sehen werden, mit der Mesonmasse in Verbindung stehen. Aus (4) folgt, dass der Spinor φ_k folgendermassen dargestellt werden kann

$$\varphi_k = e^{i\omega x^1 + i\lambda x^2} \psi_k(x^3, x^4, x^5, x^6). \quad (5)$$

Wenn wir die Beziehungen (4) und (5) in Gl. (1) einsetzen und den gemeinsamen Faktor $e^{i\omega x^1 + i\lambda x^2}$ kürzen, so bekommen wir die neue relativistische Wellengleichung des Nukleons in E_4

$$\left[- \sum_{q=3,4,5} \alpha_q P^q + \alpha_1 (h\omega + \frac{e}{c} V^1) + \alpha_2 \left(h\lambda + \frac{e}{c} V^2 \right) + \right. \\ \left. + \alpha_6 P^6 - \alpha_7 m_0 c \right] \psi_k = 0 , \quad (6)$$

$$k = 1, 2, 3, \dots, 8.$$

Wie man leicht nachrechnen kann, sind für die Matrizen α_j , $j = 1, \dots, 7$ die folgenden Beziehungen gültig:

$$\alpha_1^2 = \alpha_2^2 = \alpha_3^2 = \alpha_4^2 = \alpha_5^2 = \alpha_7^2 = 1; \alpha_6^2 = -1; \quad (7)$$

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 0; i, j = 1, 2, \dots, 7. \quad (8)$$

Die Matrizen $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ sind hermitisch, die Matrix α_j ist antihermitisch.

Wenn kein elektromagnetisches und kein Gravitationsfeld vorhanden ist (also $V^n = V^6 = 0$; $n = 1, 2, \dots, 5$), dann lautet die Differentialgleichung (6) folgendermassen

$$\left(\sum_{q=3,4,5} \alpha_q \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial x^q} + \alpha_1 h\omega + \alpha_2 h\lambda + \alpha_6 \frac{h}{i} \frac{\partial}{c \partial x^6} - \alpha_7 m_0 c \right) \psi_k = 0 . \quad (9)$$

Wir multiplizieren Gleichung (9) von links mit dem Operator

$$\sum_{q=3,4,5} \alpha_q \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial x^q} + \alpha_1 h\omega + \alpha_2 h\lambda + \alpha_6 \frac{h}{i} \frac{\partial}{c \partial x^6} - \alpha_7 m_0 c$$

und bekommen mit Hilfe von Beziehungen (7) und (8) die Gleichung

$$\left[\sum_{q=3,4,5} \frac{\partial^2}{(\partial x^q)^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{(\partial x^6)^2} - (\omega^2 + \lambda^2) - \frac{m_0^2 c^2}{h^2} \right] \psi_k = 0 . \quad (10)$$

Gleichung (10) ist die Klein-Gordonsche Wellengleichung für ein Teilchen mit der Ruhmasse

$$m = \frac{1}{c} \sqrt{m_0^2 c^2 + h^2 (\omega^2 + \lambda^2)} . \quad (11)$$

m ist die experimentell feststellbare Masse des Nukleons. Für $m_0 = 0$ ergibt Gleichung (10) die Wellengleichung eines Materieteilchens mit der Ruhmasse

$$\mu = \frac{h}{c} \sqrt{\omega^2 + \lambda^2} . \quad (12)$$

Damit wir die Forderung 2. vom Anfange dieses Artikels erfüllen, müssen wir annehmen, dass μ die dem Nukleonfelde zugeordnete Mesonmasse bedeutet. Somit ist die Verbindung des Nukleons mit dem Mesonfeld *in der Grundgleichung des Nukleons selbst* hergestellt.

Nach É. Cartan [1] lassen sich aus dem Spinor ψ_k folgende antisymmetrische Tensoren in E_6 bzw. E_4 bilden :

$$\begin{aligned}
 y^n &= - \sum_{k=1}^8 \bar{\psi}_k \cdot a_6 a_n \psi_k = - \bar{\psi} \cdot a_6 a_n \psi, \\
 y_6 &= - \sum_{k=1}^8 \bar{\psi}_k \cdot a_6 a_6 \psi_k = \frac{1}{c} \bar{\psi} \cdot \psi, \\
 y^{nm} &= - \bar{\psi} \cdot a_6 a_n a_m \psi, \\
 y^{n6} &= - \frac{1}{c} \bar{\psi} \cdot a_6 a_n a_6 \psi, \\
 y^{nmp} &= - i \bar{\psi} \cdot a_6 a_n a_m a_p \psi, \\
 y^{nm6} &= - \frac{i}{c} \bar{\psi} \cdot a_6 a_n a_m a_6 \psi, \\
 y^{nmpq} &= - i \bar{\psi} \cdot a_6 a_n a_m a_p a_q \psi, \\
 y^{nmp6} &= - \frac{i}{c} \bar{\psi} \cdot a_6 a_n a_m a_p a_6 \psi, \\
 y^{nmpqr} &= \bar{\psi} \cdot a_6 a_n a_m a_p a_q a_r \psi, \\
 y^{nmpq6} &= \frac{1}{c} \bar{\psi} \cdot a_6 a_n a_m a_p a_q a_6 \psi, \\
 y^{123456} &= \frac{1}{c} \bar{\psi} \cdot a_6 a_1 a_2 a_3 a_4 a_5 a_6 \psi,
 \end{aligned} \tag{13}$$

$$n, m, p, q, r = 1, 2, 3, 4, 5,$$

wobei

$$a_i \psi_k = \sum_{l=1}^8 a_{i,kl} \psi_l$$

und

$$\bar{\psi}, A\psi = \sum_{k=1}^8 \bar{\psi}_k A\psi_k.$$

A ist irgendein Operator. $\bar{\psi}_k$ ist die zu ψ_k konjugiert-komplexe Funktion.

II

Wie schon hervorgehoben, ist die Matrix α_6 antihermitisch. Um zu einer Gleichung, in welcher sämtliche Matrizen hermitisch sind, zu gelangen, multiplizieren wir Gleichung (6) von links mit der Matrix α_6 . So bekommen wir

$$\left[- \sum_{q=3,4,5} \alpha_6 \alpha_q P^q + \alpha_6 \alpha_1 \left(h\omega + \frac{e}{c} \hat{V}^1 \right) + \alpha_6 \alpha_2 \left(h\lambda + \frac{e}{c} V^2 \right) - P^6 - \alpha_6 \alpha_7 m_0 c \right] \psi_k \equiv L\psi_k = 0. \quad (14)$$

Wie man leicht bestätigen kann, sind sämtliche Matrizen $\alpha_6 \alpha_j$, $j = 1, \dots, 7$ hermitisch.

In Abwesenheit des elektromagnetischen und Gravitationsfeldes lautet die Gleichung (14)

$$\left[\sum_{q=3,4,5} \alpha_6 \alpha_q \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial x^q} + \alpha_6 \alpha_1 h\omega + \alpha_6 \alpha_2 h\lambda - \frac{h}{i} \frac{\partial}{c \partial x^6} - \alpha_6 \alpha_7 m_0 c \right] \psi_k = 0. \quad (15)$$

Wir multiplizieren Gleichung (15) mit $\bar{\psi}_k$, die zu Gl. (15) konjugiert-komplexe Gleichung mit ψ_k , ziehen die zweite Gleichung von der ersten ab, summieren über sämtliche k und bekommen unter Beachtung des hermitischen Charakters von $\alpha_6 \alpha_j$

$$\sum_{q=3,4,5} \frac{\partial}{\partial x^q} (\bar{\psi} \cdot \alpha_6 \alpha_q \psi) - \frac{\partial}{c \partial x^6} (\bar{\psi} \cdot \psi) = 0. \quad (16)$$

Wenn ϱ die Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auffinden des Nukleons in dem durch die acht Funktionen charakterisierten Zustande, und $\vec{\varrho}u$ die Stromdichte des Wahrscheinlichkeitsstromes bedeutet, dann lautet die Kontinuitätsbedingung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial x^6} + \text{div} (\varrho \vec{u}) = 0. \quad (17)$$

Der Vergleich von Gl. (16) mit (17) und (13) ergibt

$$\varrho = \bar{\psi} \cdot \psi; \quad \varrho u^q = -c \bar{\psi} \cdot \alpha_6 \alpha_q \psi; \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \varrho &= c y^6; \quad \varrho u^q = c y^q, \\ q &= 3, 4, 5. \end{aligned} \quad (19)$$

Wenn wir von Gl. (1) bei $V^n = V^6 = 0$ anstatt von Gl. (15) ausgingen, so würden wir die folgende Kontinuitätsgleichung in E_6 bekommen

$$\sum_{n=1}^5 \frac{\partial}{\partial x^n} (cy^n) + \frac{\partial}{\partial x^6} (cy^6) = 0. \quad (20)$$

Bei uns ist aber $\frac{\partial}{\partial x^1} y^1 = \frac{\partial}{\partial x^6} y^2 = 0$ und Gl. (20) geht in Gl. (16) über. Nach Gl. (20) können wir ansetzen

$$\varrho u^1 = cy^1 \quad \text{und} \quad \varrho u^2 = cy^2. \quad (21)$$

u^1, u^2 -konstante Geschwindigkeiten des Wahrscheinlichkeitsstromes in Richtung von x^1 und x^2 .

Wir führen den Hamiltonschen Operator H durch dem Ausdruck

$$H = c_2 V^3 - c \sum_{q=3,4,5} a_6 a_q P^q + c a_6 a_1 \left(h\omega + \right. \\ \left. + \frac{e}{c} V^1 \right) + c a_6 a_2 \left(h\lambda + \frac{e}{c} V^2 \right) - a_6 a_7 m_0 c^2 \quad (22)$$

ein. Wir können dann schreiben

$$L = \frac{1}{c} \left(H - \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial x^6} \right); \quad \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial x^6} \psi_k = H(\psi_k). \quad (23)$$

Man kann leicht beweisen, dass der Operator H hermitisch ist. Ähnlich wie in der Theorie von Dirac [s. [5] S. 199 und 200] lässt sich auch in unserer Theorie folgender Satz beweisen: Soll der hermitische Operator A ein Integral der betrachteten Aufgabe, d. h. die ihm zugeordnete Matrix unabhängig von der Zeit sein, dann lautet die notwendige und hinreichende Bedingung folgendermassen

$$\frac{\partial A}{\partial x^6} + \frac{i}{h} (AH - HA) = 0. \quad (24)$$

Bedingung (24) lässt sich auch so schreiben

$$LA - AL = 0. \quad (25)$$

Betrachten wir jetzt ein Feld mit zylindrischer Symmetrie, bei welchem $V^n = 0, n = 1, \dots, 5, V^6 = V^6(r, x^5)$ ist mit $\varrho = \sqrt{(x^3)^2 + (x^4)^2}$. x^5 ist also

ie Symmetrieachse. Es lässt sich zeigen [nach [5] S. 202], dass der Dralloperator

$$M^{31} = x^3 P^1 - x^1 P^3 = -\frac{h}{i} \left(x^3 \frac{\partial}{\partial x^1} - x^1 \frac{\partial}{\partial x^3} \right)$$

nicht mit L kommutiert, und infolgedessen kein Integral ist.

Wir betrachten den Operator

$$N^{34} = M^{34} - \alpha_3 \alpha_4 \frac{h}{2i}.$$

Wie man leicht beweisen kann [nach [5] S. 203], gilt die Beziehung

$$LN^{34} - N^{34}L = 0. \quad (26)$$

Also ist N^{34} ein Integral!

Da M^{45} , M^{53} , M^{34} die Drallkomponenten der «Orbitalrotation» des Nukleons im Raume E_3 (x^3, x^4, x^5) darstellen, so sind $-\alpha_4 \alpha_5 \frac{h}{2i}$, $-\alpha_5 \alpha_3 \frac{h}{2i}$, $-\alpha_3 \alpha_4 \frac{h}{2i}$ die Drallkomponenten der «Eigenrotation» des Nukleons in E_3 . Das ist der Spin des Nukleons. Die Matrix $\alpha_3 \alpha_4$ lautet

$$\alpha_3 \alpha_4 = \begin{pmatrix} -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Demzufolge hat der zu den Wellenfunktionen $\psi_1, \psi_3, \psi_6, \psi_8$ gehörige Spin (bei zylindrischem Feld um die x^5 Achse) den Wert $+\frac{h}{2}$ für die übrigen Wellenfunktionen — den Wert $-\frac{h}{2}$.

Wir können also den Tensor $\frac{h}{2} cy^{mnp}$, $m, n, p = 1, 2, \dots, 6$ als Tensor des Spins bezeichnen. Seine Komponente y^{346} gibt uns den Spin um die x^5 Achse.

Am Anfang dieses Artikels haben wir die Forderung aufgestellt: die wahre Gleichung des Nukleons muss seinen isotopischen Spin ergeben. Wir

wollen jetzt zeigen, dass unsere Theorie tatsächlich den isotopischen Spin des Nukleons liefert.

Den Tensor des isotopischen Spines finden wir auf Grund der folgenden Überlegungen :

1. In unserer Theorie sind sämtliche Wellenfunktionen ψ_k gleichwertig. Folglich müssen der isotopische und der gewöhnliche Spin ganz ähnliche Eigenschaften besitzen. Bei einem zylindrischen Feld um die x^5 Achse muss die Tensorkomponente des isotopischen Spines, welche der x^5 Achse entspricht, eine diagonale Matrix enthalten, da die x^5 Komponente des isotopischen Spines in diesem Falle nur die Werte $\pm \frac{h}{2}$ (wie der gewöhnliche Spin) annehmen kann.

2. Aus Gleichung (6) folgt, dass $\alpha_7 m_0$ den Massenoperator in unserer Theorie darstellt [nach [5] S. 207]. Daraus folgt, dass den Wellenfunktionen $\psi_5, \psi_6, \psi_7, \psi_8$ die Masse m_0 , den Wellenfunktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ die Masse m_0 entspricht. Demnach müssen die fünfte und die siebente Reihe der unter 1. erwähnten Matricelemente entgegengesetzte Vorzeichen haben. Das gleiche gilt auch von der sechsten und achten Reihe derselben Matrix. Diese Forderung ist mit dem Folgenden identisch : das Nukleon mit positiver Energie und Masse nimmt folgende Zustände an : Proton mit Spin $\pm \frac{h}{2}$ und Neutron mit Spin $\pm \frac{h}{2}$.

3. Aus Symmetriegründen im Verhältnis zum gewöhnlichen Spin muss die obenerwähnte Matrix ganz ähnliche Struktur wie die Matrix $\alpha_3 \alpha_4$ besitzen, d. h. sie muss α_6 nur in der Kombination $\alpha_6 \alpha_6$ enthalten. (Die Matrix α_6 so wie die Koordinate x^6 spielen eine besondere Rolle in der neuen Theorie.)

Die Matrix, welche (wie man leicht durch Ausrechnen sämtlicher Matrizen $\alpha_{j_1} \alpha_{j_2} \dots \alpha_{j_p}$ nachprüfen kann) den obigen drei Forderungen entspricht, ist die Matrix

$$\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Folglich stellt der Tensor $\frac{h}{2} cy^{mnpqr}$, $m, n, p, q, r = 1, 2, \dots, 6$ den Tensor des isotopischen Spins dar. Seine Komponente $\frac{h}{2} cy^{12346}$ ist der isotopische Spin

an die x^5 Achse. Wie aus (28) folgt, entsprechen die Wellenfunktionen ψ_1, ψ_4, ψ_8 dem Zustande Proton, die übrigen — dem Zustande Neutron.

Auf Grund von (27) und (28) bekommen wir die folgende physikalische Bedeutung des Spinors ψ_k . Die Wellenfunktionen beschreiben

$$\begin{aligned}
 \bar{\psi}_1 \psi_1 & - \text{Proton mit Spin } +\frac{h}{2}, \text{ Energie und Masse negativ,} \\
 \bar{\psi}_2 \psi_2 & - \text{Neutron mit Spin } -\frac{h}{2}, \text{ Energie und Masse negativ,} \\
 \bar{\psi}_3 \psi_3 & - \text{Neutron mit Spin } +\frac{h}{2}, \text{ Energie und Masse negativ,} \\
 \bar{\psi}_4 \psi_4 & - \text{Proton mit Spin } -\frac{h}{2}, \text{ Energie und Masse negativ,} \quad (29) \\
 \bar{\psi}_5 \psi_5 & - \text{Proton mit Spin } -\frac{h}{2}, \text{ Energie und Masse positiv,} \\
 \bar{\psi}_6 \psi_6 & - \text{Neutron mit Spin } +\frac{h}{2}, \text{ Energie und Masse positiv,} \\
 \bar{\psi}_7 \psi_7 & - \text{Neutron mit Spin } -\frac{h}{2}, \text{ Energie und Masse positiv,} \\
 \bar{\psi}_8 \psi_8 & - \text{Proton mit Spin } +\frac{h}{2}, \text{ Energie und Masse positiv.}
 \end{aligned}$$

III

Wir wollen jetzt untersuchen, ob die neue Gleichung des Nukleons, in Abwesenheit eines elektromagnetischen Feldes ($V^n = V^6 = 0, n = 1, \dots, 5$) eine ebene, monochromatische Welle als Lösung zulässt. Die ebene, monochromatische Welle sei durch den Ausdruck

$$\psi_k = a_k e^{\frac{i}{h} (Wx^6 - p_x x^3 - p_y x^4 - p_z x^5)} \quad (30)$$

$$k = 1, 2, \dots, 8$$

ergeben. p_x, p_y, p_z — Impuls des der Welle zugeordneten Teilchens in Richtung von x^3, x^4, x^5 , W — Energie des Teilchens (einschliesslich der Ruhenergie), a_k — Konstanten. Indem wir (30) in Gl. (9) einsetzen, bekommen wir ein homogenes Gleichungssystem von acht linearen Gleichungen, deren Determinante

Δ gleich Null sein muss, wenn das System eine von Null verschiedene Lösung besitzt. Die sehr lange, obgleich im Grunde elementare Berechnung der Determinante Δ ergibt das Resultat

$$\Delta = \left[m_0^2 c^2 + h^2 (\omega^2 + \lambda^2) + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 - \frac{W^2}{c^2} \right]^4. \quad (31)$$

Δ ist gleich Null, wenn W, p_x, p_y, p_z durch die aus der speziellen Relativitätstheorie bekannten Beziehung

$$\frac{W^2}{c^2} - p_x^2 - p_y^2 - p_z^2 = m^2 c^2 \quad (32)$$

verbunden sind, wobei m durch Gleichung (11) definiert ist.

Nehmen wir also an, dass Gleichung (32) erfüllt ist. Dann ist nicht nur die Determinante Δ gleich Null, sondern auch deren sämtliche Unterdeterminanten von siebenter, sechster und fünfter Ordnung (die Determinante ist vom Rang vier). Infolgendessen können wir nach dem Theorem von Rouché von den Konstanten a_k vier beliebig ansetzen, z. B.

$$a_5 = A_5; \quad a_6 = A_6; \quad a_7 = A_7; \quad a_8 = A_8. \quad (33)$$

Dann bekommen wir aus den ersten vier Gleichungen des obenerwähnten linearen Gleichungssystems

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{m_0 c} \left[h(\omega + i\lambda) A_3 - (p_x + ip_y) A_7 - \left(p_z + \frac{W}{c} \right) A_8 \right]; \\ a_2 &= \frac{1}{m_0 c} \left[-h(\omega + i\lambda) A_5 - \left(p_z - \frac{W}{c} \right) A_7 + (p_x - ip_y) A_8 \right]; \\ a_3 &= \frac{1}{m_0 c} \left[(p_x + ip_y) A_5 + \left(p_z - \frac{W}{c} \right) A_6 + h(\omega - i\lambda) A_8 \right]; \\ a_4 &= \frac{1}{m_0 c} \left[\left(p_z + \frac{W}{c} \right) A_5 - (p_x - ip_y) A_6 - h(\omega - i\lambda) A_7 \right]. \end{aligned} \quad (34)$$

Wir sehen, die ebene Welle ist vollständig bestimmt, wenn wir die Amplituden A_5, A_6, A_7 und A_8 kennen.

Wenn wir die Ausdrücke (33) und (34) in die Formeln (18) und (19) einsetzen, dann bekommen wir nach einer elementaren Rechnung

$$qu^3 = q \frac{p_x}{W} c^2; \quad qu^4 = q \frac{p_y}{W} c^2; \quad qu^5 = q \frac{p_z}{W} c^2. \quad (35)$$

nach der klassischen Auffassung ist die Komponente v^3 der Nukleongeschwindigkeit mit p_x durch die Formel

$$p_x = \frac{mv^3}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{W}{c^2} v^3 \quad (36)$$

verbunden, wobei

$$W = c \sqrt{h^2 (\omega^2 + \lambda^2) + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0^2 c^2},$$

$$\vec{v} = (v^3, v^4, v^5),$$

$$cm = \sqrt{h^2 (\omega^2 + \lambda^2) + m_0^2 c^2}$$

bedeutet.

Aus (35) und (36) folgt

$$u^3 = v^3; \quad u^4 = v^4; \quad u^5 = v^5. \quad (37)$$

Die Wahrscheinlichkeitsgeschwindigkeit \vec{u} der ebenen Welle ist der Geschwindigkeit \vec{v} des der Welle zugeordneten Nukleons gleich. Wenn wir (33) und (34) in (21) einsetzen, dann bekommen wir

$$\varrho u^1 = c y^1 = -\varrho \frac{c^2}{W} h \omega; \quad \varrho u^2 = c y^2 = -\varrho \frac{c^2}{W} h \lambda. \quad (38)$$

Es gilt also

$$u^1 = -\frac{c^2}{W} h \omega; \quad u^2 = -\frac{c^2}{W} h \lambda. \quad (39)$$

Das sind die konstanten Geschwindigkeitskomponenten des Wahrscheinlichkeitsstromes in Richtung von x^1 und x^2 .

IV

Wir haben bei den ebenen Wellen gesehen, dass wir dort den Amplituden von ψ_5 , ψ_6 , ψ_7 und ψ_8 beliebige Werte geben können, wonach sich ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 und ψ_4 aus den Wellengleichungen ergeben. Im Falle der sphärischen Wellen-

gruppe in E_3 geben wir den Wellenfunktionen ψ_5, ψ_6, ψ_7 und ψ_8 nach Darwin für $x^6 = 0$ die folgende Form

$$\psi_l(x^3, x^4, x^5, 0) = A_l e^{-\frac{(x^3)^2 + (x^4)^2 + (x^5)^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{i}{h} m (v^3 x^3 + v^4 x^4 + v^5 x^5)} \quad (40)$$

$$l = 5, 6, 7, 8.$$

Wir betrachten die Newtonsche Näherung ($v \ll c$). In diesem Falle können wir in Gl. (9) die Glieder $\frac{h}{i} \partial \psi_l / \partial x^6$ durch $mc^2 \psi_l$ ersetzen ([5] S. 171). Dann setzen wir in Gleichung (9) die Ausdrücke (40) für die ψ_l ein und bekommen

$$\begin{aligned} \psi_1(x^3, x^4, x^5, 0) = \frac{1}{m_0 c} \left\{ h(\omega + i\lambda) A_6 - \left(\frac{h}{i} \frac{x^3 + ix^4}{\sigma^2} + mv^3 + imv^4 \right) A_7 - \right. \\ \left. - \left(\frac{h}{i} \frac{x^5}{\sigma^2} + mv^5 + mc \right) A_8 \right\} Q; \quad (41) \\ Q = e^{-\frac{(x^3)^2 + (x^4)^2 + (x^5)^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{i}{h} m (v^3 x^3 + v^4 x^4 + v^5 x^5)} \end{aligned}$$

Gleichungen (41) geben ψ_1, ψ_2, ψ_3 und ψ_4 für den Zeitpunkt 0 für einen kleinen Wert von $\frac{v}{c}$.

Wir berechnen mit Hilfe von Formeln (40) und (41) den Vektor des Stromes $cy^n, n = 1, \dots, 6$. Bei dieser Berechnung beachten wir, dass sämtliche Glieder auf der rechten Seite von (41) klein in bezug auf mc und $h(\omega + i\lambda)$ sind, so dass wir deren Quadrate und gemischten Produkte vernachlässigen können. Auf diese Weise bekommen wir

$$\begin{aligned} \varrho = cy^6 = \frac{B}{m_0^2 c^2} e^{-\frac{(x^3)^2 + (x^4)^2 + (x^5)^2}{\sigma^2}}; \\ cy^3 = \varrho u^3 = \varrho v^3 + \frac{c}{e} \left(\frac{\partial \mu^{34}}{\partial x^4} - \frac{\partial \mu^{53}}{\partial x^5} \right); \\ cy^1 = \varrho u^4 = \varrho v^4 + \frac{c}{e} \left(\frac{\partial \mu^{43}}{\partial x^3} - \frac{\partial \mu^{54}}{\partial x^5} \right); \quad (42) \\ cy^5 = \varrho u^5 = \varrho v^5 + \frac{c}{e} \left(\frac{\partial \mu^{53}}{\partial x^3} - \frac{\partial \mu^{45}}{\partial x^4} \right); \\ cy^1 = \varrho u^1 = \varrho v^1 + \frac{c}{e} \left(\frac{\partial \mu^{13}}{\partial x^3} + \frac{\partial \mu^{15}}{\partial x^4} + \frac{\partial \mu^{15}}{\partial x^5} \right); \\ cy^2 = \varrho u^2 = \varrho v^2 + \frac{c}{e} \left(\frac{\partial \mu^{23}}{\partial x^3} + \frac{\partial \mu^{24}}{\partial x^4} + \frac{\partial \mu^{25}}{\partial x^5} \right); \end{aligned}$$

Dabei bedeuten

$$B = (A_5 \bar{A}_5 + A_6 \bar{A}_6 + A_7 \bar{A}_7 + A_8 \bar{A}_8) 2 m^2 c^2 - \\ - (A_8 \bar{A}_6 + A_7 \bar{A}_5) 2 m c h (\omega - i\lambda) - (A_6 \bar{A}_8 + A_5 \bar{A}_7) 2 m c h (\omega + i\lambda); \quad (43)$$

$$v^1 = -\frac{\hbar\omega}{m}; \quad v^2 = -\frac{\hbar\lambda}{m}; \\ D = \frac{\hbar e}{m_0^2 c^2} e^{-\frac{(x^3)^2 + (x^4)^2 + (x^5)^2}{\sigma^2}}; \quad (44)$$

$$\mu^{45} = D [A_5 \bar{A}_6 m c - A_7 \bar{A}_6 \hbar (\omega - i\lambda) - A_5 \bar{A}_8 \hbar (\omega + i\lambda) + \\ + A_7 \bar{A}_8 m c + A_6 \bar{A}_5 m c - A_8 \bar{A}_5 \hbar (\omega - i\lambda) - \\ - A_6 \bar{A}_7 \hbar (\omega + i\lambda) + A_8 \bar{A}_7 m c] = -i \frac{e\hbar}{2 m_0 c} \bar{\psi} \cdot \alpha_6 \alpha_4 \alpha_5 \alpha_7 \psi; \\ \mu^{53} = iD [A_5 \bar{A}_6 m c - \dots] = -i \frac{e\hbar}{2 m_0 c} \bar{\psi} \cdot \alpha_6 \alpha_5 \alpha_3 \alpha_7 \psi;$$

$$\mu^{pq} = -i \frac{e\hbar}{2 m_0 c} \bar{\psi} \cdot \alpha_6 \alpha_p \alpha_q \alpha_7 \psi; \quad (45)$$

$$\mu^{6q} = -i \frac{e\hbar}{2 m_0 c^2} \bar{\psi} \cdot \alpha_6 \alpha_6 \alpha_q \alpha_7 \psi; \quad (46)$$

$$p, q = 1, 2, 3, 4, 5.$$

Wir bekommen die Dichte des elektrischen Stromes, indem wir die Komponenten des Wahrscheinlichkeitsstromes qu^n , $n = 1, 2, \dots, 5$ mit $\frac{e}{c}$ multiplizieren. So bekommen wir in E_3 (in elektromagnetischen Einheiten):

$$j^3 = \frac{e}{c} qu^3 = \frac{e}{c} qv^3 + \frac{\partial \mu^{34}}{\partial x^4} - \frac{\partial \mu^{53}}{\partial x^5}; \quad (47)$$

Wie man durch Koordinatentransformation beweisen kann, ist u^{pq} , $p, q = 1, 2, \dots, 6$ ein antisymmetrischer Tensor zweiter Stufe. Folglich bilden die Komponenten μ^{45} , μ^{53} , μ^{34} einen Vektor \vec{J} in E_3 . Nach Formeln (47) und [5] S. 177 stellt \vec{J} die Dichte des magnetischen Nukleonmomentes dar. Das gesamte magnetische Moment $\vec{\mu}^{pq}$, $p, q = 3, 4, 5$ bekommen wir, indem wir den Vektor \vec{J} über dem ganzen Raum E_3 integrieren.

Im Falle der sphärischen Wellengruppe von Darwin können wir die Tensorkomponenten μ^{45} , μ^{53} und μ^{34} auch folgendermassen ausdrücken:

$$\mu^{rs} = i \frac{eh}{2mc} \bar{\psi} \cdot a_r a_s \psi = \frac{eh}{2m} y^{rs6}, \quad (48)$$

$$r, s = 3, 4, 5.$$

Bei der sphärischen Wellengruppe sind die Komponenten μ^{rs} den Komponenten y^{rs6} des Spins proportional. Also sind im Raume E_3 das magnetische Moment und der Spin des Nukleons gleich gerichtet.

Bis jetzt haben wir stillschweigend sämtlichen Wellenfunktionen ψ_k die elektrische Ladung $+e$ zugeschrieben. In Wirklichkeit besitzt das Neutron keine elektrische Ladung. Den Fehler, den wir gemacht haben, werden wir durch Einführung einer elektrischen Ladung $-e$ beim Neutron ausgleichen. Dieser Ladung $-e$ bewegt sich zusammen mit dem Neutron, d. h. besitzt die Geschwindigkeit des Neutrons.

Wie sich aus Gleichung (48) ergibt, ist der Spin des Nukleons $\frac{h}{2} cy^{mnp}$ mit dem magnetischen Moment des Nukleons verbunden. Auf Grund der Symmetrie, welche zwischen dem gewöhnlichen und dem isotopischen Spin besteht, müssen wir annehmen, dass der isotopische Spin $\frac{h}{2} cy^{mnpqr}$, $m, n, p, q, r = 1, 2, \dots, 6$ mit einem zusätzlichen magnetischen Moment des Mesonfeldes um das Nukleon verbunden ist, welches wir isotopisches magnetisches Moment nennen wollen. Physikalisch können wir uns die Entstehung des isotopischen magnetischen Momentes beim Nukleon durch die virtuelle Emission und Absorption von Mesonen (nach [6]) erklären.

Wegen der vollkommenen Symmetrie zwischen dem Spin und dem isotopischen Spin müssen wir annehmen, dass der Tensor des isotopischen magnetischen Momentes durch die Ausdrücke

$$\begin{aligned} v^{mnpq} &= -i \frac{eh}{2m_0 c} \bar{\psi} \cdot a_6 a_m a_n a_p a_q a_7 \psi, \\ v^{mnp6} &= -i \frac{eh}{2m_0 c^2} \bar{\psi} \cdot a_m a_n a_p a_7 \psi, \end{aligned} \quad (49)$$

$$m, n, p, q = 1, 2, 3, 4, 5$$

[vergl. Gl. (45)] in vollkommener Analogie zum gewöhnlichen magnetischen Moment gegeben ist. Man kann leicht beweisen, dass sämtliche Komponenten des Tensors v^{mnpq} reell sind.

Mit Hilfe von Formeln (40) und (41) bekommen wir die folgende Beziehung

$$\nu^{12rs} = -\frac{ehm}{2m_0^2} \gamma^{12rs6} = \frac{ehm}{2m_0^2 c} \bar{\psi} \cdot a_1 a_2 a_r a_s \psi, \quad (50)$$

$$r, s = 3, 4, 5.$$

Gleichung (50) zeigt, dass in E_3 der isotopische Spin

$$\left(\frac{h}{2} cy^{12456}, \frac{h}{2} cy^{12536}, \frac{h}{2} cy^{12346} \right)$$

und das isotopische magnetische Moment des Nukleons

$$(\nu^{1245}, \nu^{1253}, \nu^{1234})$$

entgegengesetzt gerichtet sind.

Nach (48) besitzt die x^5 Komponente (die z Komponente) des magnetischen Momentes μ^{34} die Eigenwerte

$$\mu^{31} = \pm \frac{eh}{2mc} = \pm 1 \text{ KM}. \quad (51)$$

Das Verhältnis von μ^{34} zu der x^5 Komponente des Spines $\frac{h}{2} cy^{346}$ ist nach (8) gleich

$$\frac{\mu^{34}}{\frac{h}{2} cy^{316}} = \frac{e}{mc}. \quad (52)$$

Das bedeutet, dass das magnetische Moment des Protons 1 KM beträgt. Das magnetische Moment des Neutrons ist gleich Null anzusetzen, da seine elektrische Ladung gleich Null ist.

Nach (50) besitzt die x^5 Komponente des isotopischen magnetischen Momentes ν^{1234} die Eigenwerte

$$\nu^{1234} = \pm \frac{eh}{2mc} \cdot \frac{m^2}{m_0^2} = \pm \frac{m^2}{m_0^2} \text{ KM}. \quad (53)$$

Das Verhältnis der x^5 Komponente des isotopischen magnetischen Momentes zu der x^5 Komponente des isotopischen Spines $\frac{h}{2} cy^{12346}$ ist nach (50) gleich

$$\frac{\nu^{1234}}{\frac{h}{2} cy^{12346}} = -\frac{e}{mc} \cdot \frac{m^2}{m_0^2}. \quad (54)$$

Дaraus folgt, dass das isotopische magnetische Moment des Protons (isotopischer Spin $-\frac{h}{2}$) $+\frac{m^2}{m_0^2}$ KM beträgt, und das isotopische magnetische Moment des Neutrons (isotopischer Spin $+\frac{h}{2}$) $-\frac{m^2}{m_0^2}$ KM beträgt.

Wenn wir das isotopische magnetische Moment (also das magnetische Moment des um das Nukleon vorhandenen Mesonfeldes) für das anormale magnetische Moment des Nukleons verantwortlich halten und $\frac{m^2}{m_0^2} = 1,8$ ansetzen, dann ergibt sich die Masse des Mesons zu

$$\mu = \frac{h}{c} \sqrt{\omega^2 + \lambda^2} = m \sqrt{1 - \frac{m_0^2}{m^2}} = m \sqrt{1 - \frac{1}{1,8}} = 1223 m_e.$$

Das ist die Masse eines K — Mesons oder eines V — Teilchens. Bei dieser Annahme ergeben sich die gesamten magnetischen Momente des Nukleons (gesamtes magnetisches Moment = magnetisches Moment + isotopisches magnetisches Moment) zu

- a) Proton — gesamtes magnetisches Moment = $(1+1,8)$ KM = 2,8 KM,
 b) Neutron — gesamtes magnetisches Moment = $(0-1,8)$ KM = -1,8 KM

was mit dem Experiment in guter Übereinstimmung steht.

Ich möchte der Redaktion der Acta Physica Hungarica für die sehr wertvolle Kritik der vorliegenden Arbeit hier meinen herzlichsten Dank aussprechen.

LITERATUR

1. É. Cartan, Leçons sur la théorie des spineurs, I und II, Hermann, Paris, 1938.
2. Raschko Zaycoff, Zs. f. Phys. **83**, 338, 1933.
3. A. Pais, Physica, **19**, 9, 869, 1953.
4. Nikola St. Kalitzin, Elektromagnetismus und Gravitation, Comptes Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences, **4**, 2 et **3**, S. 13, 1951.
5. Louis de Broglie, L'électron magnétique, Hermann, Paris, 1934.
6. H. Fröhlich, W. Heitler and N. Kemmer, Proc. Roy. Soc., **166**, 154, 1938.

РЕЛЯТИВИСТСКОЕ ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ НУКЛЕОНА

НИКОЛА СТ. КАЛИЦИН

Резюме

Из опытных фактов, что нуклеон существует в 8 различных состояниях, вытекают следующие условия:

Спинор, представляющий нуклеон, должен иметь 8 компонентов. По Э. Картану [1] спинор с восемью компонентами дает линейное изображение группы вращения в шестимерном пространстве. Отсюда можем делать вывод: пространство нуклеона должно быть шестимерным. Автор обобщает уравнение Дирака по Э. Картану для электронов, находящегося в E_6 пространстве, итак он получает 6 фундаментальных тензоров вместо 4-выступающих в теории Дирака.

Автор пытается дать физическое толкование полученным 6 тензорам на основании принципа симметрии между простым и изотопическим спинами, относящимися к магнитным моментам протонов и нейтронов, которые могут хорошо совпадать с опытными данными если выбрать массу мезона $\mu = 1223 m_e$.

ZUR ELEKTRISCHEN LEITUNG DER NaCl- UND KBr-PASTILLEN

Von
J. BOROS und S. CSÁSZÁR

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT
FÜR DIE BAUINDUSTRIE, BUDAPEST

(Vorgelegt von Z. Gyulai. — Eingegangen: 25. VI. 1954)

1. Es wurde die Leitfähigkeit von NaCl- und KBr-Pastillen als Funktion der Temperatur gemessen. Bei beiden Arten von Pastillen wurden mehrmals Aktivierungsenergiewerte erhalten, die den F -Zentren entsprechen.
2. Neben den den F -Zentren entsprechenden Werten wurden auch andere Aktivierungsenergiewerte ermittelt, die auch auf optischem Wege gewonnen werden können.
3. Bei NaCl-Pastillen wurde in mehreren Fällen beobachtet, dass sich ausser den den F -Zentren entsprechenden Aktivierungsenergiewerten auch den Ottmerschen Nebenmaxima entsprechende Werte ergaben.
4. Die hier erhaltenen Ergebnisse sind den bei verfärbten Alkalihalogenidkristallen gewonnenen ähnlich. Auf Grund der Messergebnisse ist anzunehmen, dass auch bei der Leitung von unverfärbten Alkalihalogeniden Elektronen eine bedeutende Rolle spielen.

In einer früheren Arbeit [1] wurde die Elektronenleitung in verfärbten Alkalihalogenidkristallen untersucht. Die Messergebnisse zeigten, dass man zufolge der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der verfärbten Kristalle zu Aktivierungsenergiewerten gelangt, die den F -Zentren der Kristalle entsprechen. Ausser den F -Zentren erhält man bei Anwendung der Formel $\sigma = A \cdot \exp. (-\Delta B/2kT)$, die die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur ausdrückt, auch andere Absorptionsmaxima, d. h. anderen Zentren entsprechende Werte. Ein weiteres wichtiges Ergebnis der obigen Arbeit ist, dass die Aktivierungsenergiewerte der durch Strom entfärbten Kristalle ebensolche Werte haben, wie die bei den verfärbten Kristallen gewonnenen. Es ergaben sich also die F -Zentren und die anderen Werte, die auch bei den verfärbten Kristallen gewonnen werden können.

In der obigen Arbeit sind in einer Tabelle auch die aus der Literatur bekannten Aktivierungsenergiewerte zusammengestellt, die von den verschiedenen Forschern bei der Untersuchung der Leitung von Alkalihalogenidkristallen ermittelt wurden und deren Berechnung mittels der Leitfähigkeitsformel für Halbleiter erfolgte. Nach den Angaben dieser Tabelle entsprechen zahlreiche in der Literatur erwähnte Werte bereits bekannten optischen Werten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Leitfähigkeit der aus NaCl- und KBr-Kristallmaterial erzeugten Pastillen im Hinblick auf die Aktivierungsenergiewerte zu untersuchen. In der Literatur wird über zahlreiche Untersuchungen berichtet, deren Gegenstand die aus Alkalihalogeniden erzeugten Pastillen sind. Diesbezüglich sei hier auf die Arbeiten von G. Tammann und G. Vészti

[14], T. E. Phipps, W. Lansing und T. G. Cooke [10], T. E. Phipps und E. Partridge [11], Z. Gyulai [4], J. Gingold [3] und P. Tomka [15] hingewiesen. Die Ergebnisse der hier aufgezählten Untersuchungen sind auch in den *Landsolt-Börnsteinschen* Tabellen angegeben [7].

Das Ziel der Untersuchungen war also festzustellen, ob auch bei Anwendung der Pastillen Aktivierungsenergiewerte gewonnen werden können, die den *F*-Zentren oder anderen bekannten Zentren entsprechen. Mit anderen Worten, ob man bei den Pastillen zu ähnlichen Ergebnissen gelangt, wie bei der Leitung von verfärbten und entfärbten Kristallen.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte in einem Temperaturbereich von 300 bis 780°C. Zu diesem Zwecke wurde in der Werkstatt des Instituts ein entsprechender Messofen angefertigt. Die beiden das Präparat haltenden Elektroden des Messofens bestehen aus Nickel. Die Isolierung der Elektroden wurde in der Weise durchgeführt, dass bei den Stützen ein Quarzglasrohr angebracht wurde. Die Messung der Temperatur geschah mit Hilfe eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes, das an der einen Elektrode angelötet war, und eines Präzisionsmillivoltmeters, Fabrikat Siemens & Halske. Das Thermoelement wurde vor seinem Einbau geeicht, und die erhaltenen Angaben mit den von der P. T. R. für Eisen-Konstantan-Elemente angegebenen Werten verglichen. In ähnlicher Weise wurde auch der Millivoltmeter mit einem Kompensator geeicht.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte mit einer Wheatstoneschen Präzisionsbrücke, Fabrikat E. I. C. Zur Messung der mit hohen Temperaturen verbundenen Leitung von Alkalihalogeniden pflegt man Wechselstrom zu benutzen. Bei unseren Messungen wurde ein Doppel-Drehkommutator verwendet, der auch mehrere Male von Gyulai bei seinen Messungen benutzt wurde [5]. Bei Verwendung dieses Kommutators kann im O-Zweig ein Instrument mit Drehspule Verwendung finden. Bei den im nachstehenden beschriebenen Versuchen wurde als Nullinstrument ein Lichtmarkengalvanometer, Fabrikat Norma, Wien, benutzt. Das NaCl-Kristallmaterial stammte aus Désakna (Siebenbürgen) und wurde in unserem Institut gereinigt und mehrmals umkristallisiert. Auch das KBr-Kristallmaterial wurde umkristallisiert.

Die Herstellungsweise der Pastillen war die gleiche wie die von Gyulai und Tomka angewandte. Die Drücke beliefen sich bei der Herstellung der NaCl-Pastillen auf 6000 bis 10 000 kg/cm². Diese Pastillen wurden zum Teil bei Zimmertemperatur erzeugt, während einiger Stunden aber bei 600°C temperiert. Ein anderer Teil der Pastillen wurde bei einer Temperatur von 100°C erzeugt u. zw. so, dass sowohl das Material als auch die Presswerkzeuge auf dieser Temperatur gehalten wurden. Die so hergestellten Pastillen wurden dann im allgemeinen nicht mehr einer höheren Temperatur ausgesetzt. Die KBr-Pastillen wurden bei einem Druck von 1000 bis 3000 kg/cm² hergestellt und im allgemeinen nicht temperiert. Die Temperierung verfolgte den Zweck, in den

Pastille einen während der Messung bereits stabilen Zustand zu sichern. Für die Leitfähigkeitsmessung wurde ein Temperaturbereich gewählt, in dem die von Tomka beobachteten und untersuchten Stromschwankungen nicht auftraten. Die Pastillen wiesen alle eine zylindrische Form auf, ihr Durchmesser betrug 11 mm, ihre Dicke einige mm. Die Pastillen wurden mit Aquadag bestrichen, um einen guten Kontakt zu gewährleisten.

Messergebnisse

Die Leitung der NaCl-Pastillen. Die Ergebnisse der an NaCl-Pastillen vorgenommenen Messungen sind in Tabelle I zusammengefasst. Die Tabelle gibt die Ergebnisse der einzelnen Messungen an, u. zw. die B -Werte, die aus der van't Hoff'schen Gleichung $k = A \cdot \exp. (-B/T)$ so berechnet wurden, wie sie in der Literatur zu finden sind. Diese B -Werte sind ferner auf Grund der für Halbleiter gültigen Formel $k = A \cdot \exp. (-\Delta B/2kT)$ auf Elektronenvoltwerte umgerechnet. Für jeden einzelnen Leitungsabschnitt, der durch einen gewissen B -Wert charakterisiert werden kann, gibt die Tabelle auch die andere, die Leitung kennzeichnende Konstante an, nämlich den Wert A . In der Spalte «Anmerkung» finden sich Angaben über die Herstellung und Messung der Pastillen. Die Messgenauigkeit der Aktivierungsenergien stimmt mit der bei den verfärbten Kristallen von Boros und Sibalszky erzielten Genauigkeit überein [1]. Die Werte lassen sich im allgemeinen mit einer Genauigkeit von etwa 2% ermitteln, die Fehler betragen also $\pm 0,02$ bis $0,05$ eV.

Aus Tabelle I geht hervor, dass bei 10 Messungen Aktivierungsenergiewerte erhalten wurden, die den F -Zentren entsprechen. Ausserdem wurden auch noch einige anderen Werte, die aus Literatur wohlbekannt sind, erhalten. So ergab sich z. B. bei 7 Messungen der dem zuerst von Ottmer [9] gefundenen Nebenmaximum (1,73 eV) entsprechende Wert. Werte, die den für blaues Steinsalz charakteristischen zwei Maxima von 1,94 eV bzw. 3,41 eV entsprechen, wurden in 3 bzw. 4 Fällen erhalten. Aus der Tabelle ersieht man ferner, dass der dem F -Zentrum entsprechende Wert häufig mit dem dem Nebenmaximum entsprechenden Wert von 1,73 eV zusammen auftritt, ebenso wie bei der optischen Absorption. Dies wurde bei den Messungen Nr. 13, 16, 19, 26 und 28 gefunden. Bei der Messung Nr. 25 erscheint der dem F -Zentrum entsprechende Wert zusammen mit den für blaues Steinsalz charakteristischen Werten von 1,94 eV und 3,41 eV. In Abb. 1 wird das Ergebnis von 5 Leitfähigkeitsmessungen, die dem Werte 1,73 eV entsprechen, dargestellt. Abb. 2 zeigt Messungen bei denen die Aktivierungsenergien den F -Zentren entsprechen. In Abb. 3 sind die zu den Werten von 1,94 eV und 3,41 eV gehörigen Messungen veranschaulicht. Abb. 1, 2 und 3 stellen Teilergebnisse der einzelnen Messungen dar. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur in der Form von gebrochenen Geraden angegeben werden kann.

TABELLE I

Messergebnisse bei NaCl-Pastillen (Zusammenfassung)

Nr. der Messung	B	B in eV	A	Anmerkung
3	$B_1 = 10,320$ $B_2 = 19,820$	1,78 3,42	$A_1 = 1,36$ $A_2 = 1,35 \cdot 10^5$	Hergestellt bei einem Druck von 6000 kg/cm ² . Messbereich 346—757° C.
7	$B_1 = 8,980$ $B_2 = 15,330$ $B_3 = 20,900$	1,55 2,64 3,60	$A_1 = 0,77$ $A_2 = 5,25 \cdot 10^2$ $A_3 = 1,56 \cdot 10^7$	Hergestellt bei einem Druck von 7000 kg/cm ² . Messbereich 310—757° C.
8	$B_1 = 8,780$ $B_2 = 15,550$	1,51 2,68	$A_1 = 1,55$ $A_2 = 3,02 \cdot 10^3$	Identisch mit Pastille Nr. 7.
9	$B_1 = 7,670$ $B_2 = 21,300$	1,32 3,67	$A_1 = 0,04$ $A_2 = 1,00 \cdot 10^5$	Hergestellt bei einem Druck von 6000 kg/cm ² . Temperiert bei 600° C während 6 Stunden.
10	$B_1 = 9,470$ $B_2 = 16,910$	1,63 2,92	$A_1 = 0,83$ $A_2 = 3,43 \cdot 10^3$	Hergestellt bei einem Druck von 6000 kg/cm ² . Temperiert bei 600° C während 2 Stunden. Messbereich 297—715° C.
11	$B_1 = 10,300$ $B_2 = 19,830$	1,77 3,42	$A_1 = 0,23$ $A_2 = 3,16 \cdot 10^5$	Identisch mit Pastille Nr. 10. Messbereich 383—756° C.
13	$B_1 = 9,910$ $B_2 = 15,630$	1,71 2,69	$A_1 = 2,00$ $A_2 = 7,55 \cdot 10^2$	Hergestellt bei einem Druck von 8000 kg/cm ² . Temperiert bei 100° C. Messbereich 263—679° C.
15	$B_1 = 9,920$ $B_2 = 15,430$	1,71 2,66	$A_1 = 0,16$ $A_2 = 8,95 \cdot 10^2$	Hergestellt bei einem Druck von 6000 kg/cm ² . Temperiert bei 100° C. Messbereich 356—685° C.
16	$B_1 = 10,030$ $B_2 = 15,430$	1,73 2,66	$A_1 = 0,49$ $A_2 = 3,16 \cdot 10^2$	Identisch mit Pastille Nr. 15. Messbereich 320—696° C.
17	$B_1 = 11,270$ $B_2 = 10,360$ $B_3 = 13,370$	1,94 1,78 2,30	$A_1 = 1,03 \cdot 10^1$ $A_2 = 3,13$ $A_3 = 3,25 \cdot 10^1$	Identisch mit Pastille Nr. 15. Messbereich 309—685° C.
18	$B_1 = 7,180$ $B_2 = 10,350$ $B_3 = 15,430$ $B_4 = 32,370$	1,24 1,78 2,66 5,58	$A_1 = 2,06 \cdot 10^2$ $A_2 = 3,46$ $A_3 = 2,08 \cdot 10^2$ $A_4 = 1,38 \cdot 10^{10}$	Hergestellt bei einem Druck von 10000 kg/cm ² . Temperiert bei 100° C. Messbereich 292—703° C.
19	$B_1 = 9,830$ $B_2 = 15,530$	1,70 2,68	$A_1 = 2,67$ $A_2 = 2,39 \cdot 10^2$	Identisch mit Pastille Nr. 18. Messbereich 292—703° C.

Nr. der essung	B	B in eV	A	Anmerkung
20	$B_1 = 8,810$	1,52	$A_1 = 1,55$	Identisch mit Pastille Nr. 18.
	$B_2 = 23,000$	3,97	$A_2 = 5,63 \cdot 10^5$	Messbereich 290—712° C.
21	$B_1 = 10,000$	1,72	$A_1 = 1,99$	Identisch mit Pastille Nr. 18.
	$B_2 = 20,910$	3,61	$A_2 = 3,33 \cdot 10^5$	Messbereich 330—746° C.
22	$B_1 = 9,580$	1,65	$A_1 = 3,16$	Messbereich 343—761° C.
	$B_2 = 11,780$	2,03	$A_2 = 3,92 \cdot 10^1$	
	$B_3 = 17,290$	2,98	$A_3 = 2,63 \cdot 10^3$	
24	$B_1 = 9,350$	1,61	$A_1 = 8,55$	Messbereich 309—734° C.
	$B_2 = 12,780$	2,20	$A_2 = 2,46 \cdot 10^3$	
25	$B_1 = 11,170$	1,93	$A_1 = 1,63 \cdot 10^1$	Hergestellt bei einem Druck von 6000 kg/cm ² . Temperiert bei 600° C während 5 Stunden. Messbereich 315—747° C.
	$B_2 = 15,540$	2,68	$A_2 = 3,81 \cdot 10^3$	
	$B_3 = 19,820$	3,42	$A_3 = 2,19 \cdot 10^5$	
26	$B_1 = 13,770$	2,37	$A_1 = 3,55 \cdot 10^4$	Hergestellt bei einem Druck von 6000 kg/cm ² . Temperiert bei 400° C. Messbereich 349—744° C.
	$B_2 = 10,040$	1,73	$A_2 = 1,53 \cdot 10^2$	
	$B_3 = 11,370$	1,96	$A_3 = 1,60 \cdot 10^2$	
	$B_4 = 15,440$	2,66	$A_4 = 6,23 \cdot 10$	
27	$B_1 = 8,680$	1,50	$A_1 = 2,49 \cdot 10^3$	Identisch mit Pastille Nr. 26. Messbereich 342—757° C.
	$B_2 = 5,570$	0,96	$A_2 = 0,22$	
	$B_3 = 9,910$	1,71	$A_3 = 4,13 \cdot 10^1$	
	$B_4 = 19,820$	3,41	$A_4 = 1,66 \cdot 10^6$	
28	$B_1 = 9,820$	1,69	$A_1 = 5,65 \cdot 10^3$	Identisch mit Pastille Nr. 26. Messbereich 340—759° C.
	$B_2 = 11,270$	1,94	$A_2 = 3,16 \cdot 10^2$	
	$B_3 = 15,530$	2,68	$A_3 = 2,89 \cdot 10^4$	

Wie auch aus den mit verfärbten Kristallen durchgeführten Untersuchungen hervorging, entsprechen die zu den einzelnen geraden Abschnitten gehörigen Aktivierungsenergiwerte bekannten optischen Werten. In den ersten 3 Abbildungen sind die Ergebnisse parallel zueinander verlaufende Geraden. Die Ergebnisse sind auf diese Weise überblickbar und — unserer Meinung nach — überzeugend. In Abb. 4 werden die Messungen dargestellt, bei denen die den F-Zentren entsprechenden Werte zusammen mit den Werten von 1,73 eV erscheinen, ferner zwei Messungen bei denen neben dem Wert 1,73 eV auch der Wert 1,94 eV festgestellt wurde.

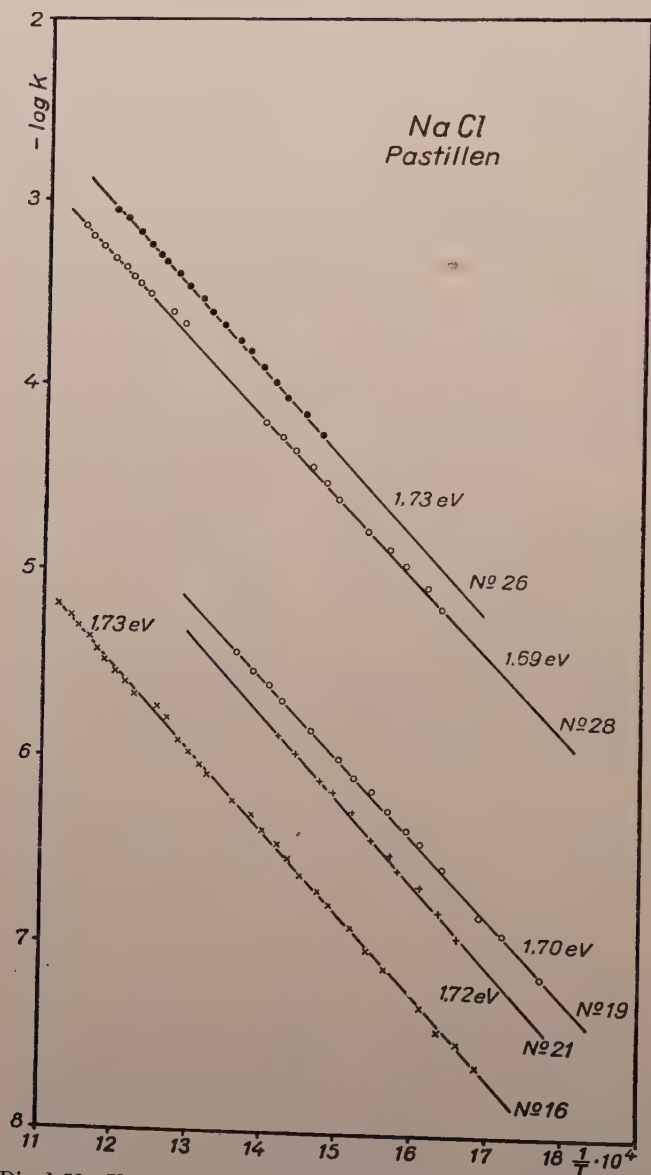


Abb. 1. Die 1,73 eV entsprechende Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur

Es dürfte von Interesse sein, in einigen Fällen auch die einzelnen Messergebnisse anzugeben. Aus diesem Grunde werden in den Tabellen II—V die Ergebnisse der Messungen Nr. 15, 16, 26 und 28 angegeben. In diesen Tabellen sind die Temperatur und die entsprechenden spezifischen Leitfähigkeitswerte

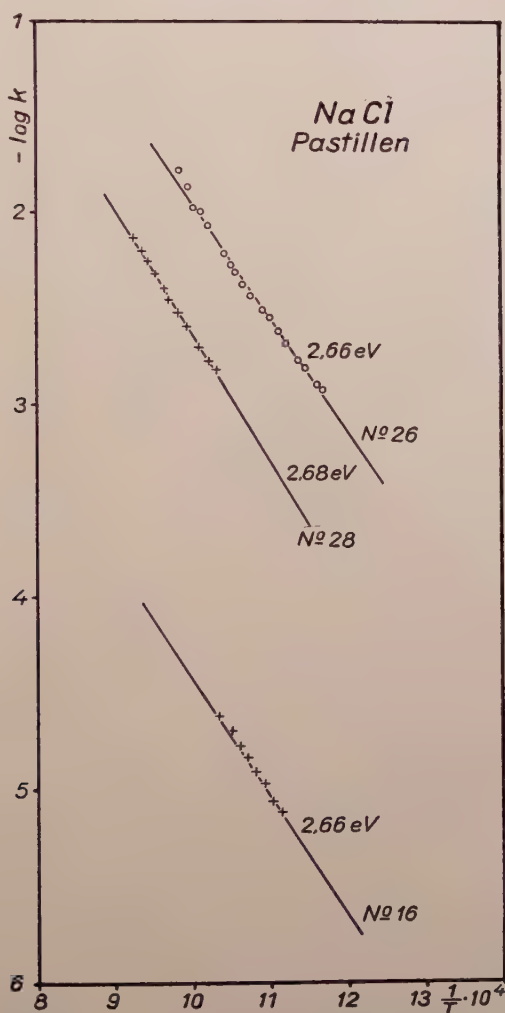


Abb. 2. Messung der den F -Zentren entsprechenden Leitfähigkeit

enthalten, u. zw. werden sogleich der Logarithmus der Leitfähigkeit und der Reziprokwert der absoluten Temperatur angegeben.

In Tabelle I kommen ausser den bereits erwähnten vier charakteristischen Werten der Aktivierungsenergie auch andere Werte vor, wobei sich gewisse Werte wiederholen. Solche Werte sind z. B. 1,24—1,32 eV. Solche Werte kamen bei NaCl in der Absorption bislang nicht vor, bei den photo-

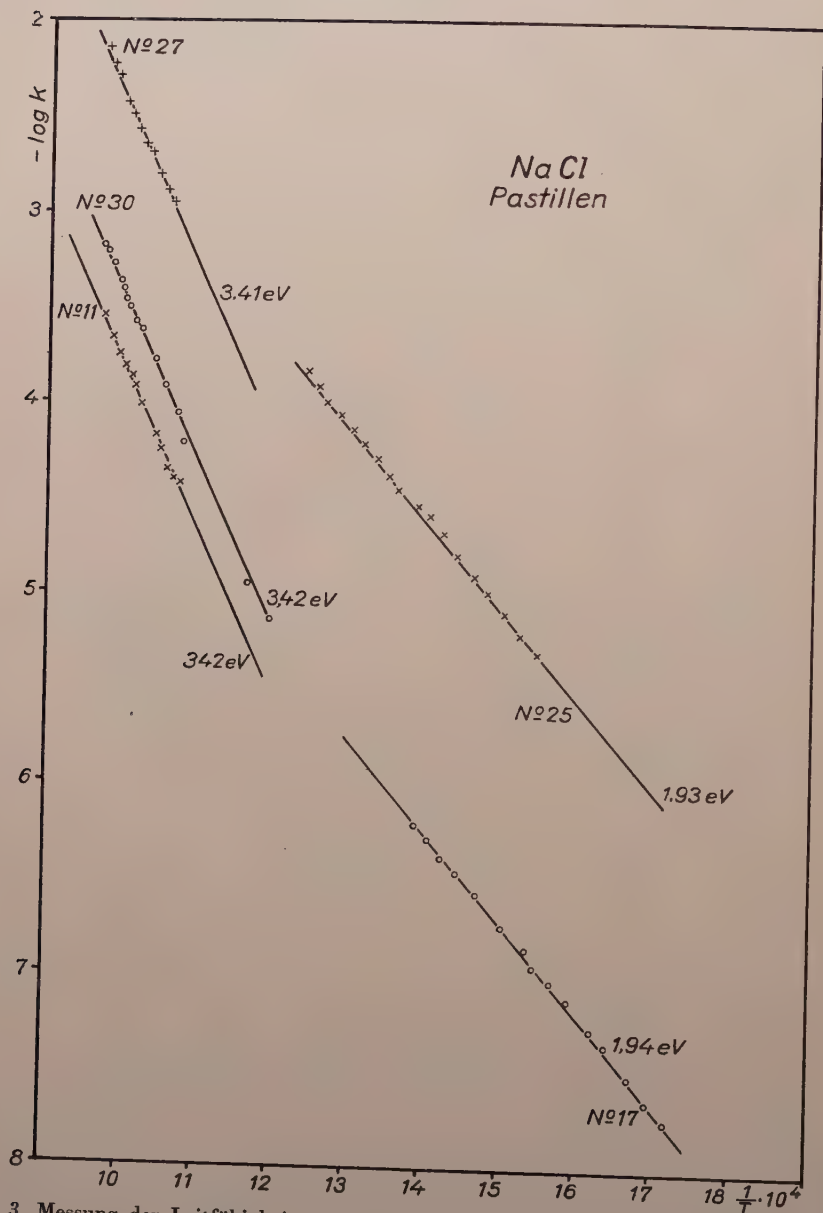


Abb. 3. Messung der Leitfähigkeitswerte, die zu den Werten 1,94 und 3,41 eV gehören.

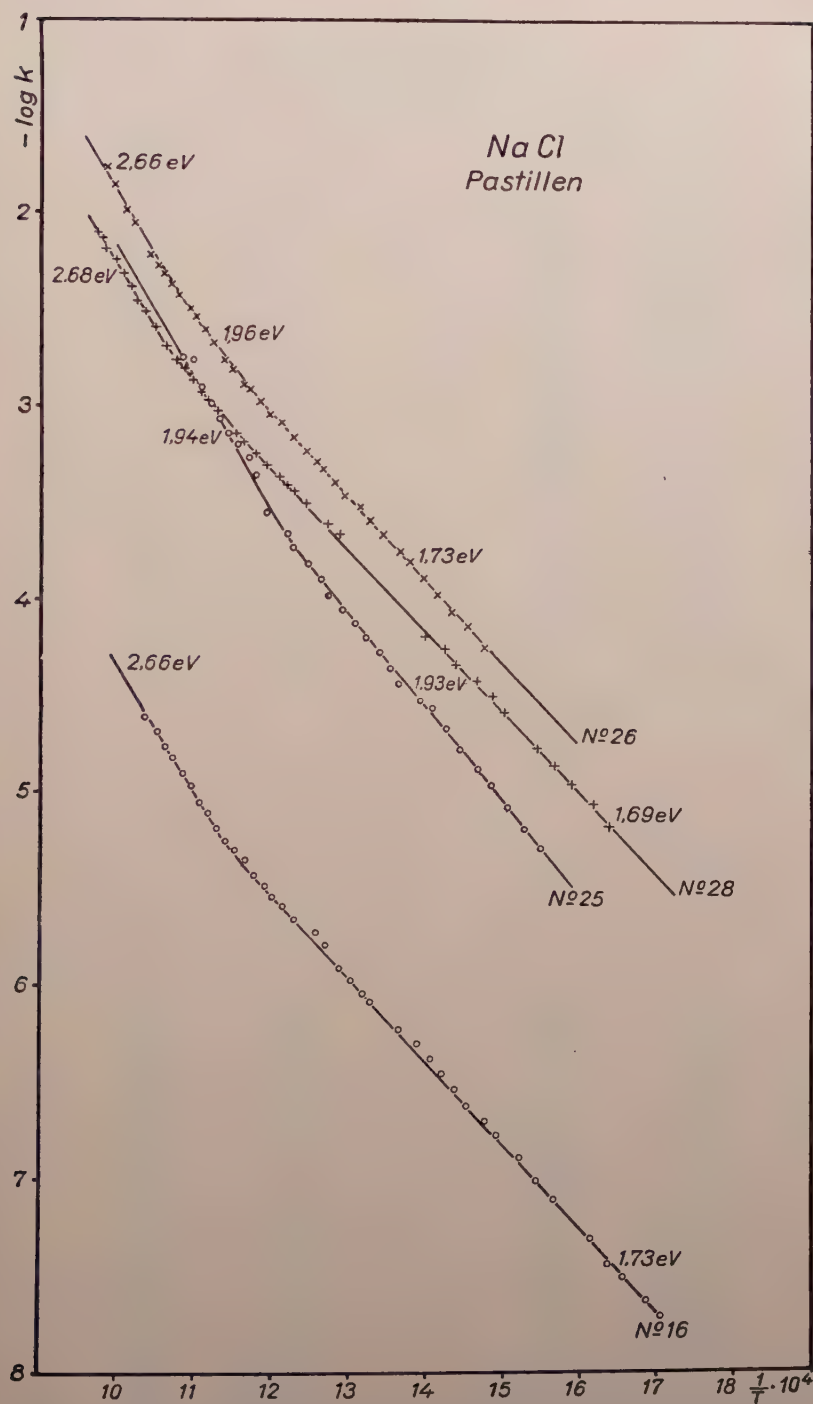


Abb. 4. Die Leitfähigkeit einzelner Pastillen als Funktion der Temperatur

TABELLE II
Leitung der NaCl-Pastillen
 Messung Nr. 15

$1/T \cdot 10^4$	$\log k$	$1/T \cdot 10^4$	$\log k$
15,90	0,719—8	12,58	0,072
15,67	0,806	12,42	0,137
15,46	0,885	12,29	0,193
15,22	0,982	12,13	0,292
15,02	0,072—7	12,01	0,336
14,79	0,198	11,86	0,423
14,57	0,294	11,76	0,499
14,43	0,340	11,64	0,591
14,22	0,411	11,51	0,661
14,04	0,483	11,39	0,716
13,87	0,569	11,27	0,792
13,68	0,627	11,04	0,963
13,51	0,705	10,83	0,121—5
13,35	0,782	10,70	0,202
13,19	0,837	10,64	0,299
13,02	0,895	10,54	0,336
12,87	0,946	10,44	0,434
12,68	0,021—6		

TABELLE III
Leitung der NaCl-Pastillen
 Messung Nr. 16

$1/T \cdot 10^4$	$\log k$	$1/T \cdot 10^4$	$\log k$
16,86	0,363—8	12,68	0,215
16,61	0,480	12,54	0,274
16,34	0,550	12,26	0,332
16,13	0,680	12,13	0,404
15,64	0,880	12,00	0,453
15,41	0,984	11,87	0,514
15,20	0,104—7	11,75	0,575
14,90	0,220	11,63	0,646
14,74	0,292	11,49	0,699
14,51	0,371	11,38	0,757
14,34	0,466	11,26	0,811
14,20	0,544	11,14	0,884
14,02	0,616	11,03	0,944
13,85	0,689	10,93	0,029—5
13,62	0,769	10,82	0,097
13,26	0,909	10,71	0,170
13,15	0,956	10,61	0,230
13,00	0,025—6	10,51	0,312
12,85	0,086	10,32	0,383

TABELLE IV
Leitung der NaCl-Pastillen
 Messung Nr. 26

$1/T \cdot 10^4$	$\log k$	$1/T \cdot 10^4$	$\log k$
15,58	0,226	12,07	0,902
15,35	0,412	11,93	0,942
15,10	0,524	11,80	0,017—3
15,88	0,662	11,67	0,079
14,72	0,741	11,61	0,105
15,40	0,852	11,45	0,192
14,29	0,933	11,36	0,232
14,09	0,022—4	11,19	0,322
13,92	0,101	11,09	0,386
13,75	0,187	10,98	0,464
13,62	0,249	10,89	0,503
13,40	0,334	10,76	0,575
13,23	0,398	10,67	0,631
13,10	0,478	10,57	0,697
12,92	0,544	10,50	0,733
12,77	0,603	10,20	0,953
12,62	0,672	10,11	0,012
12,54	0,712	9,94	0,155
12,40	0,763	9,83	0,229
12,25	0,826		

TABELLE V
Leitung der NaCl-Pastillen
 Messung Nr. 28

$1/T \cdot 10^4$	$\log k$	$1/T \cdot 10^4$	$\log k$
16,33	0,810—6	11,61	0,810
16,14	0,933	11,49	0,859
15,84	0,035—5	11,25	0,969
15,63	0,136	11,14	0,025—3
15,35	0,221	11,03	0,079
14,97	0,408	10,92	0,131
14,32	0,494	10,83	0,182
14,62	0,572	10,73	0,233
14,36	0,653	10,61	0,301
14,18	0,734	10,44	0,413
13,96	0,802	10,33	0,488
12,84	0,335—4	10,23	0,547
12,68	0,395	10,15	0,616
12,40	0,492	10,05	0,687
12,26	0,551	9,96	0,752
12,16	0,583	9,87	0,809
12,05	0,636	9,78	0,870
11,91	0,688	9,76	0,887
11,76	0,754	9,73	0,894

TABELLE VI
Aktivierungsenergiewerte bei NaCl-Pastillen

Werte in eV	In der Literatur angeführter entsprechender Wert
0,96	
1,24 1,32	1,30 ; photoelektrische Leitung, <i>Gyulai</i> . 1,36 ; Leitung bei Pastillen, <i>Gyulai</i> .
1,50 1,51, 1,52, 1,55	1,48, 1,50, 1,51, 1,53 ; Leitung bei Pastillen, <i>Gyulai</i> . 1,50 Leitung bei Pastillen, <i>Tomka</i> .
1,63, 1,65, 1,69, 1,70, 1,71, 1,72, 1,73	1,60, 1,64, 1,67, 1,70, 1,72 ; Leitung bei Pastillen, <i>Gyulai</i> . 1,73 ; Leitung bei verfärbten Kristallen, <i>Boros</i> . 1,72 ; Absorption <i>Ottmer</i> .
1,77, 1,78	1,76 ; Leitung bei Pastillen, <i>Gyulai</i> .
1,93, 1,94, 1,96	1,94 ; Absorption, <i>Gyulai</i> , <i>Savostianowa</i> , <i>Przibram</i> . Leitung bei Einkristallen und Pastillen, <i>Phipps</i> , <i>Lansing</i> , <i>Cooke</i> , Leitung bei verfärbten Kristallen, <i>Boros</i> .
2,03	
2,20, 2,30, 2,37	2,34, 2,36, 2,38 ; Absorption, <i>Gyulai</i> , <i>Przibram</i> . 2,32, 2,34, 2,37 ; Leitung bei verfärbten Kristallen, <i>Boros</i> .
2,64, 2,66, 2,68	2,66 ; Absorption, <i>Gyulai</i> , <i>Ottmer</i> , Leitung bei verfärbten Kristallen, <i>Boros</i> .
2,92, 2,98	
3,41, 3,42	3,41 ; Absorption, <i>Gyulai</i> . Leitung, <i>Véski</i> , <i>Phipps</i> — <i>Lansing</i> — <i>Cooke</i> . Leitung bei verfärbten Kristallen, <i>Boros</i> .
3,60, 3,61, 3,67	
3,97	3,97 ; Leitung, <i>Phipps</i> , <i>Lansing</i> und <i>Cooke</i> , photoelektrische Leitung, <i>Gyulai</i> .
5,58	

elektrischen Messungen von *Gyulai* setzte der photoelektrische Strom von angeregten Kristallen bei diesen Werten ein. Diese Werte gleichen bezüglich ihrer Anordnung den bekannten G-Zentren von KCl. Mehrmals kommt auch der Wert 1,50—1,55 eV vor. Ein diesem entsprechender optischer Wert ist bisher bei NaCl unbekannt. Dieser Wert dürfte auf das im Salz in einer ausserordentlich geringen Konzentration anwesende KCl zurückzuführen sein. Das *Ottmersche* Nebenmaximum von KCl, das sog. C-Zentrum, beträgt nämlich 1,52 eV. Dieses pflegt — nach den Untersuchungen in unserem Institut — bei der Leitung in KCl den dem F-Zentrum entsprechenden Wert zu begleiten. Die Werte zwischen 1,65 und 1,80 können mit dem Wert 1,73 eV entsprechenden Störniveau in Zusammenhang gebracht werden.

Die Werte 2,03 und 2,20 sind aus den Absorptionsuntersuchungen bekannt. Die Werte 2,30 bis 2,37 eV lassen sich mit einem der starken Absorptionsmaxima der blauen und violetten Steinsalzkristalle in Beziehung bringen. Die

erte 2,92 bis 2,98 eV sind aus den optischen Messungen an NaCl nicht bekannt. Der ihnen am nächsten kommende NaCl-Wert ist 3,07 eV. Hier dürfte wiederum die Anwesenheit von KCl eine Rolle spielen. Dieser Wert (2,98) kommt bei den Messungen von Gyulai und Tomka [6] bei KCl sehr häufig vor, doch ist er auch bei den Messungen von Roos [12] anzutreffen (3,00 eV). Der Wert 3,67 eV ist bei NaCl gleichfalls unbekannt. Bekannt ist er dagegen bei

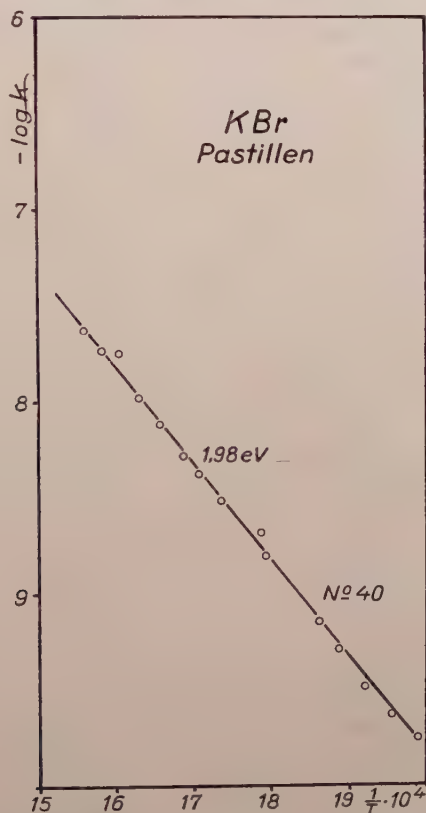


Abb. 5. Messung der den F -Zentren entsprechenden Leitfähigkeit an KBr-Pastillen

den optischen Messungen von KCl (3,61 eV Roos). Dieser Wert wurde bei den Messungen von KCl öfters erhalten. Der Wert 5,56 eV kam nur ein einziges Mal vor, so dass über ihn nur wenig ausgesagt werden kann. Dieser Wert hängt wahrscheinlich mit der sog. Defektleitung zusammen.

Tabelle VI gibt die bei den Messungen ermittelten Aktivierungsenergieerte der Grösse nach geordnet an; ferner wird angeführt, wo diese Werte in der Literatur vorkommen und bei welchen Messungen.

Die Leitung der KBr-Pastillen. Die Ergebnisse der an KBr-Pastillen vorgenommenen Messungen sind in Tabelle VII zusammengefasst. In der hier gleichfalls gezeigten Abb. 5 werden einige Teilergebnisse der Messungen wieder-

TABELLE VII
Messergebnisse bei KBr-Pastillen

Nr. der Messung	B	B in eV	A	Anmerkung
31	$B_1 = 22,300$	3,84	$A_1 = 1,79 \cdot 10^8$	Hergestellt bei einem Druck von 1 kg/cm ² . Messbereich 455—725° C.
	$B_2 = 11,560$	1,99	$A_2 = 6,52 \cdot 10^2$	
	$B_3 = 10,900$	1,88	$A_3 = 1,12$	
32	$B_1 = 29,850$	5,15	$A_1 = 8,32 \cdot 10^{10}$	Hergestellt bei einem Druck von 2 kg/cm ² . Messbereich 340—715° C.
	$B_2 = 24,100$	4,15	$A_2 = 2,19 \cdot 10^7$	
	$B_3 = 13,690$	2,36	$A_3 = 2,13 \cdot 10^3$	
	$B_4 = 11,500$	1,98	$A_4 = 2,82 \cdot 10^2$	
	$B_5 = 9,350$	1,61	$A_5 = 2,19 \cdot 10^1$	
33	$B_1 = 12,750$	2,20	$A_1 = 4,08 \cdot 10^2$	Messbereich 216—695° C.
	$B_2 = 11,450$	1,97	$A_2 = 9,78 \cdot 10^1$	
	$B_3 = 8,190$	1,41	$A_3 = 6,46 \cdot 10^1$	
	$B_4 = 6,560$	1,13	$A_4 = 4,24$	
34	$B_1 = 19,000$	3,27	$A_1 = 1,32 \cdot 10^6$	Identisch mit Pastille Nr. 32. Messbereich 245—662° C.
	$B_2 = 13,770$	2,37	$A_2 = 2,95 \cdot 10^3$	
	$B_3 = 11,500$	1,98	$A_3 = 1,99 \cdot 10^1$	
	$B_4 = 7,850$	1,35	$A_4 = 1,08$	
35	$B_1 = 22,530$	3,88	$A_1 = 3,82 \cdot 10^7$	Hergestellt bei einem Druck von 3 kg/cm ² . Messbereich 330—706° C.
	$B_2 = 12,720$	2,19	$A_2 = 5,75 \cdot 10^2$	
	$B_3 = 8,720$	1,50	$A_3 = 8,71$	
36	$B_1 = 15,330$	2,64	$A_1 = 4,68 \cdot 10^4$	Identisch mit Pastille Nr. 35. Messbereich 459—700° C.
	$B_2 = 11,390$	1,96	$A_2 = 7,45 \cdot 10^2$	
	$B_3 = 7,210$	1,24	$A_3 = 5,26$	
37	$B_1 = 20,350$	3,51	$A_1 = 4,37 \cdot 10^6$	Identisch mit Pastille Nr. 35. Messbereich 342—726° C.
	$B_2 = 14,750$	2,54	$A_2 = 6,92 \cdot 10^3$	
38	$B_1 = 15,330$	2,64	$A_1 = 2,64 \cdot 10^6$	Identisch mit Pastille Nr. 35. Messbereich 274—710° C.
	$B_2 = 9,580$	1,65	$A_2 = 6,79 \cdot 10^1$	
	$B_3 = 7,570$	1,31	$A_3 = 7,73$	
39	$B_1 = 13,270$	2,28	$A_1 = 6,32$	Messbereich 243—720° C.
	$B_2 = 21,320$	3,68	$A_2 = 5,90 \cdot 10^5$	
40	$B_1 = 11,500$	1,98	$A_1 = 1,58$	Messbereich 228—716° C.
	$B_2 = 11,170$	1,93	$A_2 = 1,1$	
	$B_3 = 17,550$	3,02	$A_3 = 1,35 \cdot 10^3$	
41	$B_1 = 11,500$	1,98	$A_1 = 1,1$	Messbereich 400—720° C.
	$B_2 = 24,450$	4,27	$A_2 = 2,4 \cdot 10^6$	

TABELLE VIII
Leitung der KBr-Pastillen

$1/T \cdot 10^4$	$\log k$	$1/T \cdot 10^4$	$\log k$
19,95	0,233—10	13,28	0,602
19,56	0,376	13,12	0,686
19,18	0,518	12,96	0,745
18,86	0,716	12,80	0,814
18,61	0,865	12,65	0,883
17,92	0,201—9	12,51	0,956
17,89	0,330	12,37	0,011—6
17,36	0,485	12,24	0,074
17,08	0,631	12,09	0,146
16,86	0,725	11,98	0,213
16,56	0,883	11,83	0,275
16,30	0,027—8	11,71	0,318
16,05	0,269	11,58	0,398
15,82	0,278	11,41	0,448
15,59	0,389	11,35	0,563
15,36	0,813	11,21	0,606
14,72	0,949	11,12	0,682
14,54	0,004—7	10,59	0,049—5
14,35	0,120	10,49	0,114
14,16	0,184	10,39	0,216
13,96	0,262	10,33	0,284
13,79	0,330	10,21	0,342
13,62	0,431	10,12	0,428
13,47	0,454		

ergeben, die die den F -Zentren entsprechende Leitung darstellen. Tabelle VIII enthält die Ergebnisse der Messung Nr. 40.

Aus der zusammenfassenden Tabelle VII geht hervor, dass der dem F -Zentrum entsprechende Wert auch bei den KBr-Pastillen ziemlich häufig vorkommt. Bei den hier zusammengestellten Messungen war nämlich ein den F -Zentren entsprechender Wert in 7 Fällen anzutreffen. Die in dieser Tabelle angegebenen Aktivierungsenergiewerte stimmen gleichfalls zum überwiegenden Teil mit bereits bekannten optischen Werten überein.

Optische Werte, die den Werten 1,13, 1,24, 1,31, 1,35, 1,41 und 1,55 entsprechen würden, sind bislang — zumindest unseres Wissens — nicht bekannt. Bei den Fluoreszenzuntersuchungen von Honrath [2] ergaben sich die

TABELLE IX
Aktivierungsenergiiewerte bei KBr-Pastillen

Werte in eV	In der Literatur angeführter entsprechender Wert
1,13, 1,24	
1,31, 1,35, 1,41	
1,50, 1,61, 1,65	1,65 ; Leitung, <i>Gyulai</i> und <i>Tomka</i> , Leitung bei verfärbten Kristallen <i>Boros</i> , <i>Smakula</i> .
	1,69 ; Fluoreszenz, <i>Honrath</i> .
1,88, 1,93	1,91 ; Fluoreszenz, <i>Honrath</i> .
1,96, 1,97, 1,98	1,97 ; Absorption, <i>Ottmer</i> , Phosphoreszenz, <i>Roos</i> , Leitung, <i>Phipps</i> und <i>Partridge</i> , Leitung bei verfärbten Kristallen, <i>Boros</i> .
2,19, 2,20, 2,28	2,23 ; Phosphoreszenz, <i>Roos</i> , Leitung, <i>Gyulai</i> und <i>Tomka</i> . 2,15, 2,27 ; Fluoreszenz, <i>Honrath</i> .
2,36, 2,37	2,36, 2,37 ; <i>Gyulai</i> und <i>Tomka</i> .
2,54, 2,64	2,58 ; Leitung, <i>Gyulai</i> und <i>Tomka</i> . 2,53, 2,64 ; Fluoreszenz, <i>Honrath</i> .
3,02	2,97 ; Phosphoreszenz, <i>Roos</i> , 3,00 ; Leitung, <i>Gyulai</i> und <i>Tomka</i> .
3,54, 3,68	3,51 ; Leitung, <i>Gyulai</i> und <i>Tomka</i> .
3,84, 3,88	
4,15, 4,27	
5,15	

den folgenden Werten entsprechenden optischen Werte : 1,88, 1,93, 2,19, 2,28, 2,36 und 2,64 eV. Bei *Honrath* und *Smakula* [13] finden sich die den folgenden Werten entsprechenden optischen Werte 1,63 eV, bei *Honrath* und *Roos* 2,54 und bei *Roos* 3,02 und 3,27. Die folgenden Ergebnisse können wiederum nicht mit optischen Werten in Zusammenhang gebracht werden : 3,51, 3,68, 3,84, 3,88, 4,15, 4,24 und 5,15 eV. Vielleicht lassen sich diese Werte ebenfalls durch eine sog. Defektleitung erklären. Schliesslich gibt Tabelle IX die gewonnenen Aktivierungsenergiiewerte der Grösse nach geordnet an, wobei stets auch die betreffenden in der Literatur vorkommenden Werte angeführt sind.

Deutung der Ergebnisse

Bei den Leitungsuntersuchungen an verfärbten Alkalihalogenidkristallen wurden die den optischen Werten entsprechenden Aktivierungsenergiiewerte so gedeutet, dass dort Elektronen an der Leitung teilnehmen. Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Ergebnisse sind den bei verfärbten Kristallen erhaltenen Ergebnissen sehr ähnlich. Versucht man das Auftreten der den optischen Werten entsprechenden Aktivierungsenergiiewerte zu deuten,

langt man bei Annahme einer Ionenleitung zu keiner befriedigenden Lösung. Es muss also angenommen werden, dass bei der Leitung der Pastillen Elektroden eine grosse Rolle spielen. Diese Pastillen sind also als elektronische Halbleiter aufzufassen. Für die elektronische Leitung der Alkalihalogenide sprechen auch die Ergebnisse der jüngsten Untersuchungen, in denen nachgewiesen wurde, dass in NaCl-Kristallen bei einer Temperatur von rund 750°C der Hall-Effekt auftritt. Diese Untersuchungen wurden im Jahre 1953 von J. L. Levy [8] durchgeführt. Das Auftreten des Hall-Effektes in einem Leiter ist immer der Beweis für eine elektronische oder Defektleitung. Levy bemerkt in seiner Arbeit, dass die NaCl-Kristalle die ersten Ionenleiter sind, in denen der Hall-Effekt festgestellt wurde. Wir sind dagegen der Ansicht, dass das Auftreten des Hall-Effektes unsere Annahme bestätigt, dass die Elektronen auch bei der Eigenleitung der Alkalihalogenide eine grosse Rolle spielen.

*

Unsere Messungen wurden im Institut für Experimentalphysik der Technischen Universität für die Bauindustrie in Budapest durchgeführt. Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, wenn wir auch an dieser Stelle dem Direktor des Instituts, Prof. Dr. Z. Gyulai, für seine wertvollen Ratschläge und sein ständiges Interesse unseren Dank aussprechen. Ebenfalls danken wir der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, deren namhafte materielle Unterstützung die Durchführung der Untersuchungen ermöglicht hat. Schliesslich sei Mechaniker K. Asztalos für die sorgfältige Anfertigung des elektrischen Messofens bestens bedankt.

LITERATUR

1. J. Boros und Z. Sibalszky, Acta Phys. Hung. II. 277, 1953. — MTA III. Oszt. Közleményei II. 407, 1952.
2. W. Honrath, Ann. d. Phys. (5), 20, 421, 1937.
3. J. Gingold, Zs. f. Phys. 50, 630, 1928.
4. Z. Gyulai, Zs. f. Phys. 78, 630, 1933; Zs. f. Phys. 96, 210, 1935.
5. Z. Gyulai, Zs. f. Phys. 67, 812, 1931.
6. Z. Gyulai und P. Tomka, Zs. f. Phys. 125, 505, 1949.
7. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen.
8. J. L. Levy, Phys. Rev., 92, 215, 1953.
9. R. Ottmer, Zs. f. Phys. 46, 788, 1928.
10. T. E. Phipps, W. Lansing and T. G. Cooke, Journ. Am. Chem. Soc., 48, 112, 1926.
11. T. E. Phipps and E. Partridge, Journ. Am. Chem. Soc., 51, 1331, 1929.
12. W. Roos, Ann. d. Phys. (5), 20, 783, 1934.
13. A. Smakula, Gött. Nachr. N. F., 1, 55, 1934.
14. G. T. Tammann und G. Vészi, Zs. f. anorg. Chem., 150, 355, 1926.
15. P. Tomka, Zs. f. phys. Chem. (A), 186, 227, 1940.

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ТАБЛЕТОК NaCl и KBr

Я. БОРОШ и Ш. ЧАСАР

Резюме

1. Авторами была измерена температурная зависимость таблеток NaCl и KBr. У обоих сортов таблеток несколько раз получились такие значения энергии активации, которые соответствуют *F*-центрам.

2. Наряду с значениями, соответствующими *F*-центрам, получились и другие значения энергии активации, которые можно получить и оптическим путем.

3. В случае таблетки NaCl несколько раз наблюдалось, что кроме энергии активации, соответствующей *F*-центру, получилось значение, соответствующее относительно максимуму Оттмера.

4. Данные результаты подобны результатам, полученным на покрашенных кристаллах. На основании своих измерений авторы предполагают, что электроны играют важную роль и при проводимости бесцветных алкали-галоидов.

SIMPLE FLAME-PHOTOMETER OF HIGH SENSITIVITY

By

GY. GERGELY and P. F. VÁRADI

RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(Presented by Z. Gyulai, — Received 11. X. 1954)

A simple highly sensitive flame-photometer was built. It consists of a hydrogen-oxygen flame, a glass prism monochromator and a multiplier phototube (type 931A or IP22).

The sensitivities of the measurements were: 0,6 p. p. m. for barium, 0,2 p. p. m. for strontium, 0,09 p. p. m. for calcium and 0,005 p. p. m. for potassium.

The flame-photometer was developed for the simultaneous determination of Ba, Sr and Ca content of oxide coated cathodes, and for the potassium analysis of K_2SiO_3 solutions.

A simple method is described for treating the interference effects of Ba, Sr and Ca.

The problems of sensitivity improvements are discussed.

During the last years several flame-photometers have been described [1-10]. Many types of flame, atomizer and burner have been described. For isolating the required wave-length of light, many types of optical systems, filters, interference filters or monochromators have been employed. Various types of light-detectors, barrier-layer cells, photocells and photomultipliers have been used.

This paper describes a simple highly sensitive device that was built in our laboratory. The instrument consists of simple components.

Experimental arrangement

Fig. 1s shows the arrangement of the flame-photometer.

The light generated by the flame-light source falls on the entrance slit of a Stanko UM2 type glass prism-monochromator.

The required wave-lengths are selected by turning a calibrated drum.

The detecting unit is a multiplier phototube mounted on the exit slit of the monochromator. In order to eliminate the dark current of the multiplier phototube and to avoid the difficulties of the highly sensitive direct current measurements, the light beam reaching the entrance slit of the monochromator is chopped by means of a rotating sector.

Thus the fluctuating current of the multiplier produces a low frequency voltage on the load resistance (1 Mohm). The output voltage is measured by means of a low frequency electronic voltmeter.

The voltage appearing on the multiplier load resistance is proportional to the light intensity. The proportionality factor is not constant but varies

with the wave-length, because of the spectral response of the multiplier phototube and the dispersion of the monochromator.

A comparison standard incandescent lamp is used for evaluating the spectral intensity measurements.

Various types of multiplier phototubes have been tested. Good results were obtained with an RCA 931A type tube for calcium, strontium and barium measurements, and with an RCA 1P22 type for the determination of potassium content.

For the most sensitive determinations of potassium content a 931A type multiplier phototube has hitherto been used combined with an image-converter.

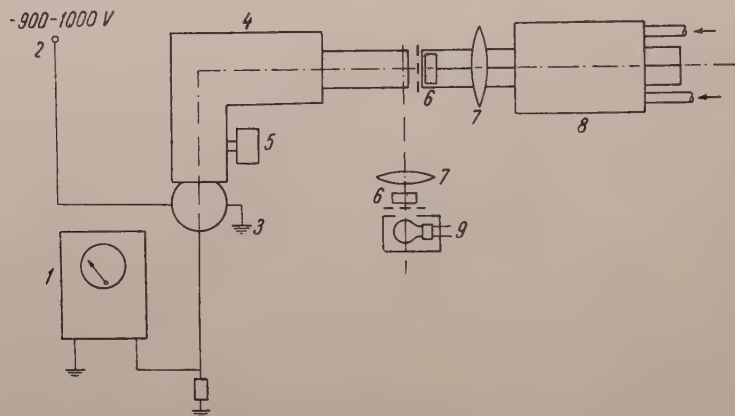


Fig. 1. Arrangement of the flame-photometer. Notations: 1 electronic voltmeter, 2 high voltage supply, 3 multiplier phototube, 4 monochromator, 5 wave-length drum, 6 rotating sector, 7 denser lens, 8 flame-light source, 9 standard incandescent lamp

tube [4, 11]. The application of an IP22 phototube is much simpler and more sensitive.

The Georg Maurer type multiplier phototubes [6] did not give sufficient sensitivity.

Light source

The flame-light source consisted of an atomizer burner, similar to the Beckman metal atomizer. The solution is sprayed by means of a nickel capillary inlet tube. The capillary tube may be adjusted by means of a screw.

The atomizer described by A. Hegedüs and E. Pungor [9] was prepared by L. Navradzsky.

A mixture of hydrogen and oxygen is supplied to the flame unit. The atomizer and the flame are adjusted by the hydrogen and oxygen pressures.

The pressure of oxygen was 0,8 atmospheres and was kept constant within 1%. The pressure of hydrogen was 120 mm water column, and was kept constant within 0,5 mm.

Applications of the flame-photometer

The flame-photometer was developed for the determination of barium, strontium and calcium content of oxide coated cathodes and for the determination of the potassium silicate content in settled fluorescent screens.

Several papers deal with the flame-photometer determinations of various elements [1, 9, 12]. Among these the paper by *A. D. Beckman, P. T. Gilbert* and *C. Haves* gives a general survey of the sensitivity values regarding the determination of several elements. The sensitivity results described in their paper [1] were partly reached and partly surpassed with our instrument.

The simultaneous analysis of several elements (e. g. calcium, barium, and strontium oxide cathodes) presents a more difficult problem because of interference between the elements.

Several papers deal with the interference problems [13, 14] of various alkaline determinations, mostly with the interference of two components [1, 2] etc.

In order to perform a highly sensitive and accurate analysis of oxide coated cathodes, simultaneous determination of the three component elements, barium, strontium, and calcium, is required. *A. Hegedüs, T. Millner* and *E. Ungor* [8], *A. L. Conrad* and *W. C. Johnson* [13] as well as *O. N. Hinswark, H. Wittwer* and *H. M. Sell* [14] describe methods for the flame-photometer analysis of barium, strontium and calcium mixtures.

All of them were working with the Beckman DU type photometer.

It will be shown that the interference of barium, calcium and strontium can easily be taken into account.

Experimental procedure

To select the suitable wave-length and band-width two requirements have to be fulfilled: highest possible sensitivity and slightest possible interference in the simultaneous determination of several elements. In most cases the two requirements are contradictory.

Fig. 2 shows the emission spectrum of barium, strontium and calcium. It may be seen, that the slightest interference is found at the wave-lengths

4226 Å for calcium,
4607 Å « strontium and
4934 Å « barium.

These wave-lengths are not identical with the places of strongest emission intensity. In Fig. 2 the neighbourhood of the 5890 Å sodium line is omitted.

While analysing oxide coated cathodes, especially cathodes of miniature tubes, only very small amounts of solution should be consumed. Thus the measurements at the 3 different wave-lengths must be carried out as quickly as possible. For this reason in the cathode measurements the multiplier phototube was not changed and the slit-width of the monochromator was kept constant.

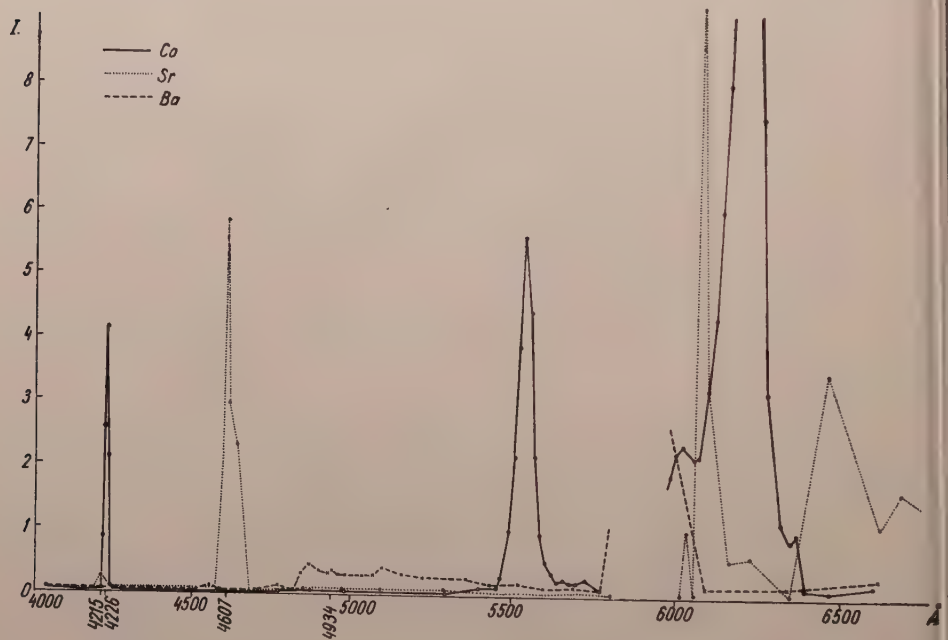


Fig. 2. Emission spectrum of barium, strontium and calcium. Concentrations of the elements: barium 595 p. p. m., calcium 177 p. p. m., strontium 413 p. p. m.

Because of the spectral sensitivity curve of the 931A type multiplier only the 4000–6000 Å spectral range could be used.

For the determinations of potassium content an IP22 type multiplier phototube that had satisfactory sensitivity at 7660–90 Å, was used.

The sensitivity level of the spectrophotometer was controlled during the measurements by adjusting the high voltage supply of the multiplier (900–1000 V).

The suitable sensitivity was adjusted by means of an accurately measured standard barium solution.

Preparation of the specimens

The flame-photometer was developed for the analysis of oxide cathodes and for the determination of potassium content in fluorescent screens. The results of our experiments will be published in a forthcoming paper.

For the oxide coated cathode analysis the oxides of barium, strontium and calcium were solved in nitric acid. The solutions were diluted in distilled water, 1–2 ml solution was sufficient for the analysis of each cathode.

Experimental results

Figs. 3, 4, 5, and 6 show the working curves of the photometer. For calibrating purposes standard solutions of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ were

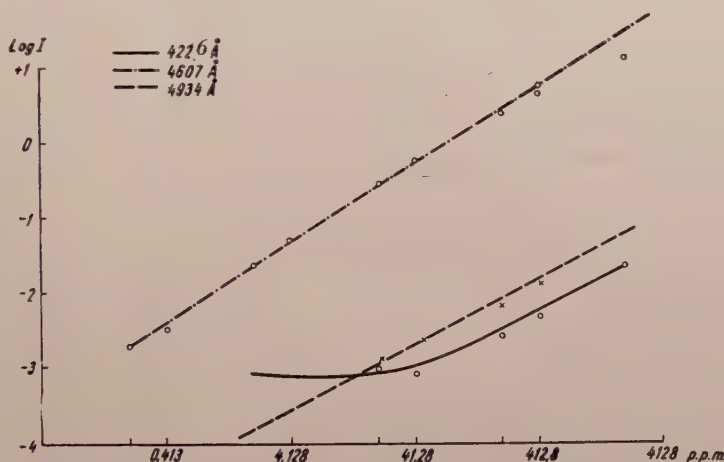


Fig. 3. Working curves of strontium

prepared and diluted. The metal content of the solutions was determined by gravimetric methods.

Because of the interference effects each of the standard solutions of barium, calcium and strontium was measured at the wave-lengths 4226, 4607 and 4934 Å. Thus e. g. Fig. 5 shows the emission curves of calcium at the three wave-lengths. The case is similar with the other working curves.

It can be seen from the working curves that the interference effects cannot be neglected.

Analysing high purity distilled water we obtain from the flame a continuous emission. The narrow emission bands of the elements are emerging from the continuous background emission of the flame. In the analysis of alkaline

earth solutions of high concentration the background emission of the flame may be neglected. Reducing the concentration of alkaline earth atoms we find in the flame a considerable background continuum. Fig. 7 shows the emission spectrum of barium, calcium and strontium at low concentrations. It is interesting to compare Fig. 7 with Fig. 2.

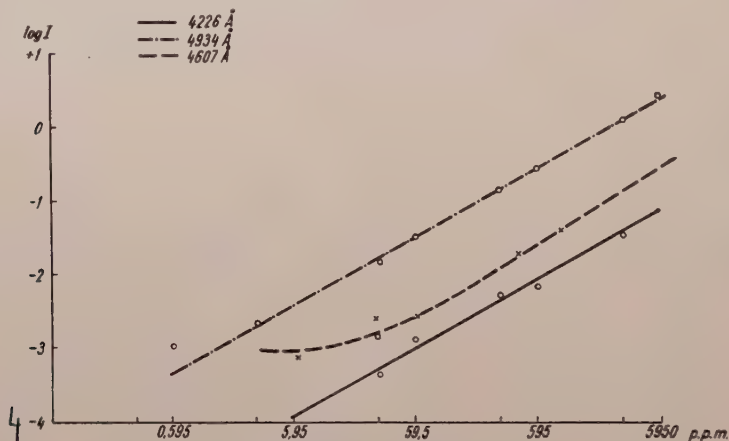


Fig. 4. Working curves of barium

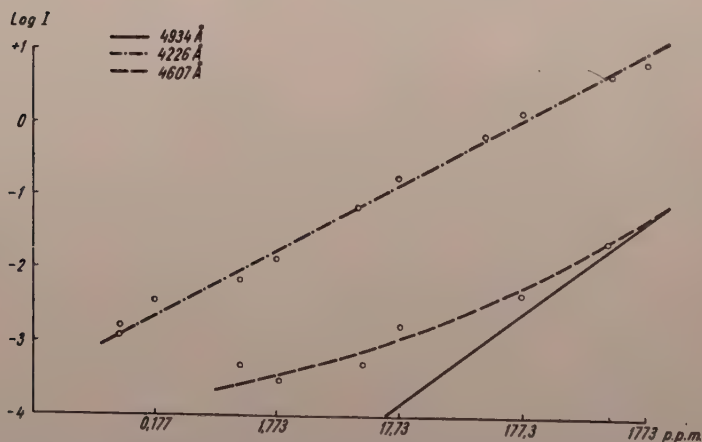


Fig. 5. Working curves of calcium

Fig. 8 shows the emission spectra of calcium at two different concentrations (177 p. p. m. and 1.77 p. p. m.). It may be seen that with increasing calcium concentration not only the characteristic bands of calcium but also the continuous emission of the flame is increasing.

The same is the case for strontium and barium, as Figs. 9 and 10 show. To a certain extent an interference effect is caused by the increase in the con-

uous emission of the flame. The ensuing enhancement of brightness is proportional to the concentration. At small concentration values the interference effect is very slight, hence it has often been neglected [8, 13].

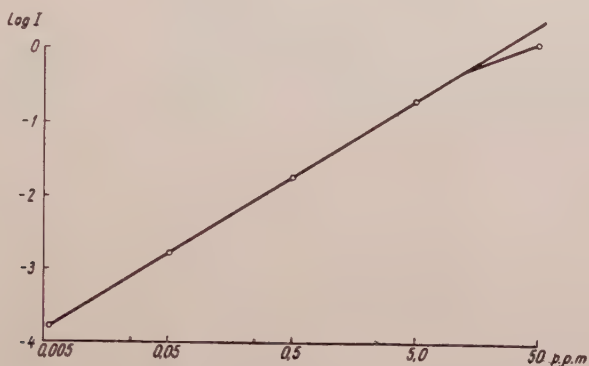


Fig. 6. Working curve of potassium

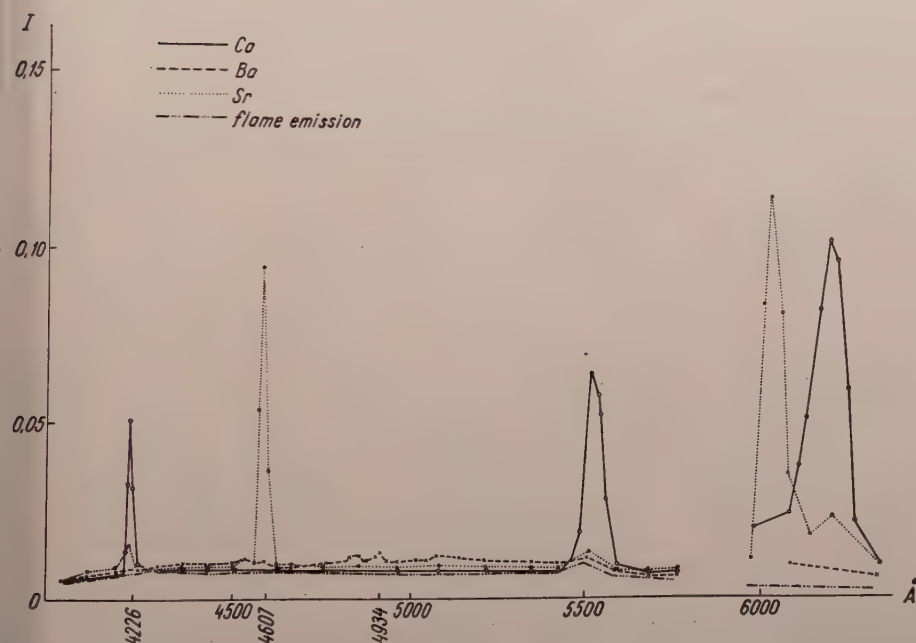


Fig. 7. Emission spectrum of barium, strontium and calcium. Concentrations: barium 5,95 p. p. m., calcium 1,77 p. p. m., strontium 4,13 p. p. m.

An other cause of the interference effects lies in the emission of some weak spectral bands. E. g. strontium has a weak emission band at 4215 Å in the neighbourhood of the 4226 Å calcium band. The characteristic wave-lengths of the elements are not spectral lines, but broadened lines, narrow bands [10].

The interference caused by the proximity of the bands could be reduced by narrowing the slit-width of the monochromator. Fig. 11 shows the structure of the 4226 Å calcium and the 4215 Å strontium band taken with a slit-width of 0,05 mm (approximately 2 Å band-width). The concentration of strontium is 413 p. p. m., that of calcium is 177 p. p. m.

We succeeded in separating the two broadened lines, the sensitivity of the photometer, however, was hereby considerably diminished. In practice

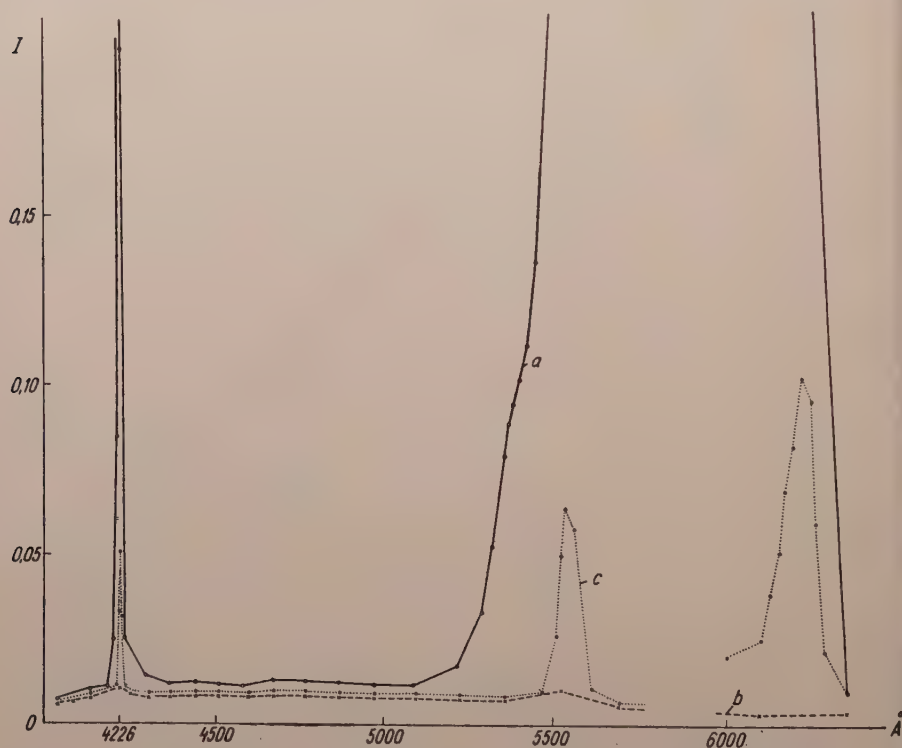


Fig. 8. Emission spectra of calcium for two different concentrations

—— 177 p. p. m. 1,77 p. p. m. - - - - flame emission

higher sensitivity is more important than reduction of interference by high spectral resolution.

In the calibrating curves the logarithmic emission intensity ($\log I$) plotted against the logarithm of concentration (c). It may be seen that the intensity is increasing almost linearly with the concentration. In the measured concentration ranges the brightness can be described approximately by a power law :

$$I = kc^n.$$

The power n (calculated from the slope of the working curve) is approximately

$n = 1$	for	strontium,
$n = 0,94$	«	barium,
$n = 0,89$	«	calcium,
$n = 1$	«	potassium.

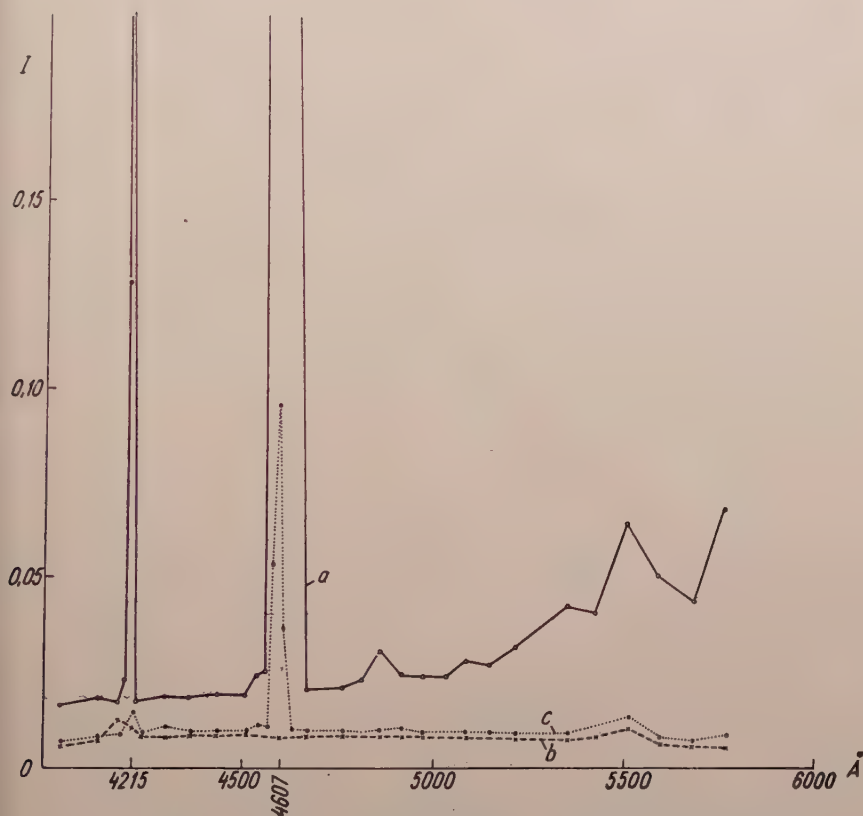


Fig. 9. Emission spectra of strontium for two different concentrations

— 413 p. p. m. 4.13 p. p. m. - - - flame emission

As may be seen from the working curves, at higher concentrations there is a marked deviation from the power law mentioned above.

Similar results were published in papers [10] and [15].

The table shows the experimental results.

The first column of the table contains the elements, the second the wavelengths (λ) at which measurements were made. The third column shows the sensitivity values attained with our device.

Column 4 represents the flame emission intensity (voltmeter reading at

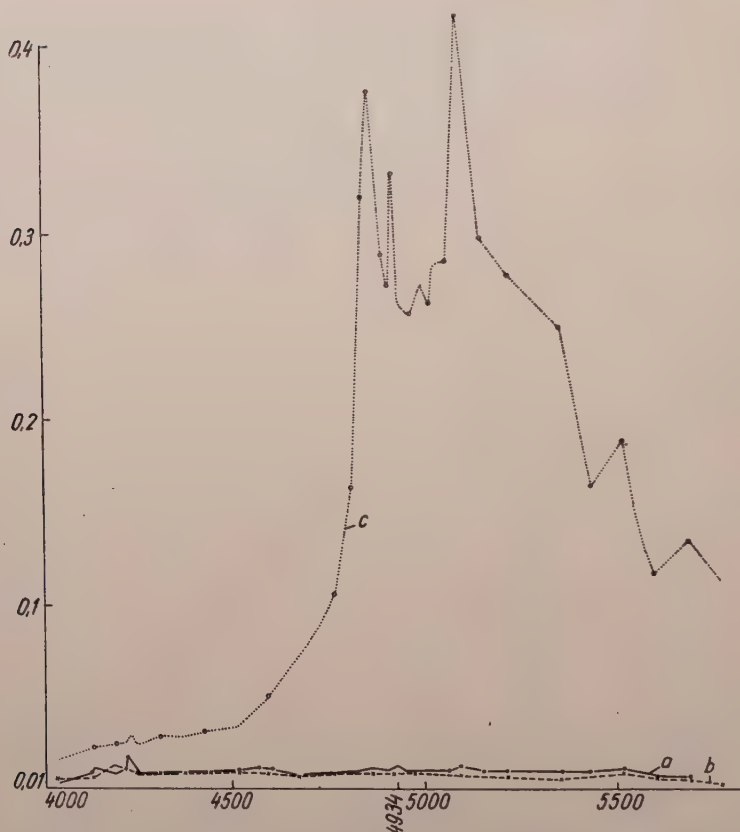


Fig. 10. Emission spectra of barium for two different concentrations

..... 595 p. p. m.
 ——— 5.95 p. p. m.
 - - - - - flame emission

TABLE

1	2	3	4	5	6	7
Element	λ Å	Sensitivity p. p. m.	I_0	I_{\min}	I_{\max}	$\Delta\lambda$ Å
Barium	4934	0,6	0,010	0,0115	2,25	15,5
Strontium	4607	0,2	0,0097	0,0117	12,5	12
Calcium	4226	0,09	0,0084	0,010	6,0	8
Potassium	7660—99	0,005	0,0032	0,0047	1,05	60

e characteristic wave-length), i. e. the background or noise level. Column 5 contains the voltmeter readings at lowest concentrations, the sixth column

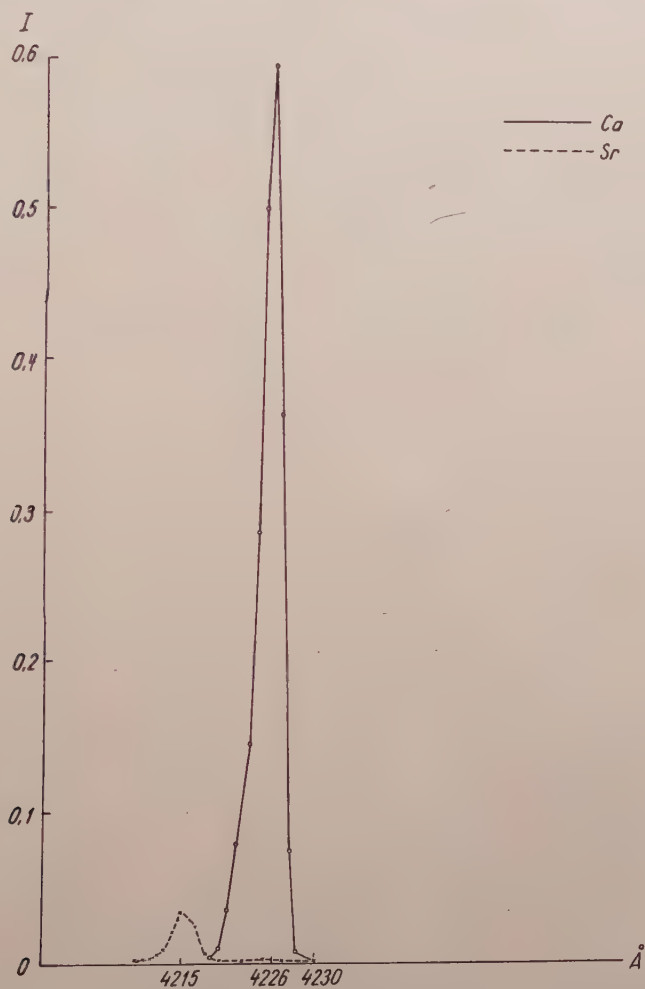


Fig. 11. The structure of the 4226 Å calcium and 4215 Å strontium bands

represents the voltmeter readings at the highest measured concentrations. Those
ere :

5950	p. p. m.	for barium,
1770	«	« calcium,
2065	«	« strontium,
50	«	« potassium.

The last column represents the band-width in wave-length at the mono-
chromator exit slit.

Evaluation of the experimental results

In the carrying out the measurements every solution to be analysed must be measured at the characteristic wave-length of the element investigated. Next the background emission of the flame has to be read on the voltmeter, the solution being replaced by highly pure distilled water. The difference of the two readings gives the emission caused by the alkaline-earth ion under investigation.

In the case of a mixture of several alkaline-earth elements (e. g. in the oxide cathode measurements) the solution must be tested at every characteristic wave-length.

If the solution contains the amounts B of barium, C of calcium and S of strontium and we denote the voltmeter readings at 4934 Å by I_B at 4226 Å by I_C and at 4607 Å by I_S , we have the following system of equations :

$$I_B = B_B + C_B + S_B,$$

$$I_C = B_C + C_C + S_C,$$

$$I_S = B_S + C_S + S_S.$$

In these equations B_B denotes the 4934 Å emission caused by the barium contained in the solution, C_B — the emission at 4934 Å caused by the calcium (the calcium interference with barium) and S_B — the strontium emission at 4934 Å (the strontium interference with barium).

Similarly, B_C represents the emission of the barium at 4226 Å, C_C — the emission caused by the calcium at 4226 Å etc.

In the above system of equations the emissions of the different ions are supposed to be linearly superimposed.

Testing samples of low and moderate alkaline-earth concentrations we can in first approximation neglect the interference. Thus we may write :

$$I_B \cong B_B,$$

$$I_C \cong C_C,$$

$$I_S \cong S_S.$$

The concentrations of barium, strontium and calcium ions may be determined approximately by means of the working curves of Figs. 3, 4, and 5. In practice a family of working curves is used covering small ranges of concentration

As second step in the evaluation the interference effects must be calculated by means of the working curves.

The system of equations may be solved by means of successive approximation. In theory the approximation may be continued but in practice two steps are satisfactory.

In practice the calculation of interference is certainly necessary if the mixture contains besides a highly concentrated element small amounts of another element.

The interference emission of the highly concentrated element may have the same magnitude as the emission of the element of low concentration.

The problem of sensitivity

In our measurements an average sample of 931A multiplier phototube was used. It was run between 900—1000 V. Thus its amplification was not quite utilized.

By increasing the supply voltage of the multiplier the amplification and consequently the sensitivity of the flame-photometer may be increased. In practice the emission bands of the alkaline-earth ions are emerging from the flame background. The continuous flame emission may be treated as a continuous noise level. Increase in the sensitivity of the flame photometer device does not improve the signal to noise ratio. The same was the case for a selected highly sensitive sample of multiplier phototube.

A further difficulty lies in the slight random fluctuations of the burning process and the flame emission intensity. E. g. a grain of dust in the air may cause observable eruptions in the flame. An increase in the amplification of the multiplier made the random low frequency (0,1—0,2 c/sec.) fluctuations of the flame emission better observable, this means in practice a worsening of the signal to noise ratio.

A further increase in sensitivity in the analysis requires an improvement of the stability of the flame.

Another possibility to eliminate the errors caused by the random fluctuations of the flame is given by the use of a specially built photoelectric detecting unit (see e. g. papers [3, 7]).

Since the improvement of the stability of the flame seems to be a difficult task, the problems caused by the background emission of the flame and the statistical fluctuations are hoped to be solved by using direct current amplifier with very large time-constant.

The authors wish to express their thanks to *J. Ádám* for his work in the measurements, to *M. Ács* for the preparation of the solutions and to *E. Kovács* for the analysis of the standard solutions.

REFERENCES

1. P. T. Gilbert, R. C. Haves and A. D. Beckman, *Anal. Chem.* **22**, 772, 1950.
2. C. E. Bills, F. G. McDonald, W. Niedermeyer and M. C. Schwartz, *Anal. Chem.*, **21**, 1076, 1949.
3. R. H. Heidel and V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, **23**, 784, 1951.
4. L. Brealey and R. E. Ross, *Analyst*, **76**, 334, 1951.
5. C. T. Alkemade, J. Smit and J. C. M. Verschure, *Biochim. et Biophys. Acta*, **8**, 56, 1952.
6. H. Kick, *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde*, **60**, 163, 1953.
7. J. A. Ramsay, S. W. H. Falloon and K. E. Mechin, *J. Sci. Instr.*, **28**, 75, 1955.
8. A. Hegedüs, T. Millner and E. Pungor, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **59**, 304, 1952. (In Hungarian.)
9. A. Hegedüs and E. Pungor, *Magyar Kémikusok Lapja*, **9**, 178 and 201, 1954. (In Hungarian.)
10. H. H. Соболев, Е. М. Межеричер и Г. М. Родин, *ЖЭТФ*, **21**, 350, 1951.
11. A. J. Cavell, *Analyst*, **77**, 537, 1952.
12. P. W. West, P. Folse and D. Montgomery, *Anal. Chem.*, **22**, 667, 1950.
13. A. L. Conrad and W. C. Johnson, *Anal. Chem.* **22**, 153, 1950.
14. O. N. Hinsvark, S. H. Wittwer and H. M. Sell, *Anal. Chem.*, **25**, 320, 1953.
15. G. G. James and T. M. Sugden, *Nature*, **171**, 428, 1953.

ПРОСТОЙ ПЛАМЕННЫЙ ФОТОМЕТР ВЫСОКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

ДЬ. ГЕРГЕЙ и П. Ф. ВАРАДИ

Резюме

Авторы выработали простой пламенный фотометр высокой чувствительности. Этим прибором работает пламенем смеси водорода с кислородом, применяется монохроматор со стеклянной призмой и фотоэлектронный умножитель (типа 931 А или 1Р22).

Достигнутые прибором пределы чувствительности: при барии 0,6; при стронции 0,2; при кальции 0,09; при калии 0,005 микрограмм/миллиметр.

Пламенный фотометр вырабатывался с целью определения содержания бария, кальция и стронция оксидных катодов, далее для анализа растворов калийного жидкого стекла.

Авторы нашли простой метод для рассмотрения эффектов возмущения бария, стронция и кальция.

Рассматривалась еще проблема увеличения чувствительности.

ÜBER DIE THEORIE DER BINDUNG VON ZWEI- WERTIGEN ZWEIATOMIGEN IONENMOLEKÜLEN. BINDUNG DER ERDALKALIMETALLOXYDE

Von

R. GÁSPÁR

und

P. CSAVINSZKY

FORSCHUNGSGRUPPE FÜR THEORETISCHE
PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER
WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN
UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen: 8. XI. 1954.)

Es wurde untersucht, ob sich die von *Jensen* und *Gombás* ausgearbeitete Methode zur Beschreibung von Molekülen, die aus Ionen mit edelgasartiger Struktur aufgebaut sind und die sich bei einwertigen zweiatomigen Ionenmolekülen gut bewährt hat, auch zur Beschreibung von zweiwertigen Ionenmolekülen eignet. Im Falle der Oxyde der Erdalkalimetalle sind die Bedingungen der Anwendbarkeit dieser Methode erfüllt. Die für den Kernabstand und die Dissoziationsenergie gewonnenen Werte $\delta = 1,53 \text{ \AA}$ und $D_a = 4,50 \text{ eV}$ stimmen mit den Versuchsergebnissen gut überein. Im Laufe der Berechnungen wurde für die Elektronendichte des Mg^{2+} -Ions die Hartree-Focksche Elektronenverteilung angenommen, während für das O^{2-} -Ion — für das Ionenpaar — eine mit der Hartreeschen noch mit der Hartree-Fockschen Methode bestimmte Elektronendichteverteilung bekannt ist — eine mit der halbempirischen Slaterschen Methode bestimmte Elektronendichteverteilung herangezogen wurde. Den Ergebnissen zufolge kann diese Elektronendichteverteilung bei der Bestimmung der Angaben von Molekülen gut angewandt werden, solange bei ihrer Verwendung für die Berechnung der Konstanten von festen Körpern eine gewisse Vorsicht angebracht ist.

Einleitung

Von den aus zwei zweiwertigen Atomen aufgebauten Ionenmolekülen sind die Oxyde der Erdalkalimetalle, ferner deren Sulfide, Selenide und Telluride am typischsten. Vergleicht man sie jedoch mit den aus einwertigen Atomen bestehenden typischen Ionenmolekülen, wie z. B. den Alkalihalogeniden, so ergeben sich mehrere wesentliche Unterschiede: die Verhältnisse ihrer Wasserlöslichkeit sind anders als bei den Alkalihalogeniden und auch ihre Spaltungseigenschaften sind weniger gut als bei diesen.

Ein anderer experimentell nachweisbarer Unterschied ist folgender. Während bei den aus einwertigen Atomen aufgebauten Ionenmolekülen die am Aufbau beteiligten Ionen alle auch experimentell bekannt sind, wobei die positiven Ionen liefernden Atome durch eine kleine Ionisationsenergie und die negativen Ionen liefernden durch eine grosse Elektronenaffinität gekennzeichnet sind, sieht man bei den Oxyden der Erdalkalimetalle, dass zur Bildung eines einmal positiv geladenen Erdalkaliions bedeutend mehr Energie notwendig ist als zur Bildung der Alkaliionen und dass z. B. das O^{2-} -Ion an sich, als stabiles Ion, experimentell noch nicht wahrgenommen werden konnte. Es ist eine ungeklärte Frage, ob es bloss wegen der kleinen Elektronenaffinität nicht wahrzunehmen ist oder aber ob es zu seiner Bildung der Investition von posi-

ver Energie bedarf. Die auf theoretischem Wege gewonnenen Ergebnisse sprechen für die Wahrscheinlichkeit der zweiten Deutung [1].

Auch vom Standpunkt der Theorie besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den aus zwei- bzw. einwertigen Atomen aufgebauten Ionenmolekülen mit zwei Atomen.

Die Elektronenverteilung der Alkalimetall- und Halogenionen ist teils aus den wellenmechanischen Berechnungen und teils aus der statischen Atomtheorie gut bekannt [2]. Die Elektronenverteilung der Erdalkalimetallionen ist auf Grund der obigen Theorien ebenfalls bekannt [2], doch weiss man über die Elektronenverteilung der O^{2-} -, S^{2-} -, Se^{2-} - bzw. Te^{2-} -Ionen noch viel nicht, einerseits weil diesbezügliche wellenmechanische Berechnungen fehlen und andererseits weil keine stabile Lösung der statistischen Atommodelle für zweifach negative Ionen angegeben werden kann. So ist man denn hinsichtlich der Elektronenverteilung der obigen negativen Ionen auf willkürliche Annahmen angewiesen. Bei unseren Berechnungen wurde für die Elektronenverteilung der O^{2-} -Ions die mit der halbempirischen Methode von Slater angegebene Elektronenverteilung benutzt, wobei von dieser Berechnung unter anderen erwartet wurde, dass sie Hinweise auf die Richtigkeit dieser Elektronenverteilung und auf ihre Verwendbarkeit bei solchen Berechnungen geben wird.

In unseren Berechnungen wurde jene statistische Störungsmethode angewandt, die eine Berechnung der Wechselwirkungsenergie von Ionen in abgeschlossener Elektronenschale ermöglicht. Im Laufe der konkreten Berechnungen wurde dann die von Gombás entwickelte vereinfachte Methode [3] herangezogen, die eine bedeutende Reduktion der Rechenarbeit gestattet, ohne die Genauigkeit der Ergebnisse stark zu beeinträchtigen.

Die Bestimmung der Elektronenverteilung der Ionen

Bei der theoretischen Erörterung der Erdalkalimetalloxyde bedeutet eine grosse Schwierigkeit, dass während man die Elektronenstruktur mehrerer der Erdalkalimetallionen (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) aus den Berechnungen des so genannten «self-consistent field» kennt [4], die Elektronenverteilung des O^{2-} -Ions nicht bekannt ist. Die Kenntnis der Elektronenstruktur des O^{2-} -Ions ist auch aus anderen Gründen von Bedeutung, da der Sauerstoff das Grundelement zahlreicher wichtiger Verbindungen, so z. B. auch des Wassers ist. Bei der Bestimmung der Elektronenverteilung des O^{2-} -Ions wurde folgender Weg eingeschlagen. Zur näherungsweisen Bestimmung der Eigenfunktionen und Elektronendichten von Atomen und Ionen ist seit langem die halbempirische Methode von Slater [5] bekannt. Laut dieser kann in den Eigenfunktionen der Elektronen des Ions der radiale Teil in der Form

$$R = A r^{n^*-1} e^{-\gamma r}$$

gesetzt werden. In Gl. (1) bezeichnet n^* die effektive Hauptquantenzahl und

$$\gamma = \frac{Z - s}{n^* a_0}, \quad (2)$$

während A eine Normierungskonstante ist. In Gl. (2) ist Z die Ordnungszahl des Ions und s die sog. Abschirmungskonstante, die bei den $1s$ -, $2s$ - und $2p$ -Elektronen des O^{2-} -Ions 0,30, 4,15 und 4,15 beträgt. Bei den Elektronen des O^{2-} -Ions stimmen die effektiven und die wirklichen Hauptquantenzahlen miteinander überein. Hier ist a_0 der kleinste Bohrsche Wasserstoffradius. Mit Hilfe von Gl. (2) erhält man für die Elektronendichte des O^{2-} -Ions

$$\varrho_2 = 2R_{1s}^2 + 2R_{2s}^2 + 6R_{2p}^2. \quad (3)$$

Die Elektronendichte ϱ_1 des Mg^{2+} -Ions wurde mit Hilfe der Eigenfunktionen von Yost bestimmt [4]. Yost ermittelte die Eigenfunktionen

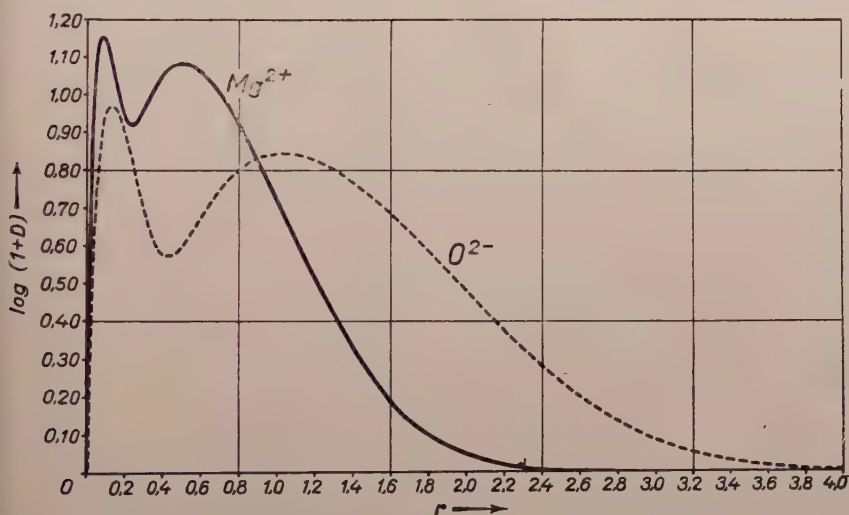


Abb. 1. Die radialen Elektronendichten der Mg^{2+} - und O^{2-} -Ionen. Abszisse: r (in atomaren Einheiten), Ordinate: $\log(1 + D a_0)$, (D gleichfalls in atomaren Einheiten)

des Mg^{2+} -Ions mit der Methode des «self-consistent field» und zog bei seinen Berechnungen auch die Austauschenergie in Betracht. Die radiale Elektronendichte der beiden Ionen ist in Abb. 1 dargestellt. Hier ist auf der Abszisse die Entfernung r vom Atomkern in atomaren Einheiten (a_0) aufgetragen, während die Ordinate $\log(1 + D a_0)$ angibt, wo $D = 4\pi r^2 \varrho$ die radiale Dichte der Ionen, gleichfalls in der atomaren Einheit a_0^{-1} angibt. Beide Ionen enthalten eine gleiche Zahl von Elektronen, so dass sich hier eine gute Vergleichsmöglichkeit

bietet. Gemäss der Erwartung ist natürlich die Elektronendichte des negativen Ions in den vom Kern entfernten Teilen überall grösser als beim positiven Ion. Nach dem quantitativen Vergleich ist aber die Elektronendichte des negativen Ions in den äusseren Bereichen auch so noch allzu klein. Die in der Abbildung unter den Kurven der eine gleiche Anzahl von Elektronen aufweisenden Mg^{2+} - und O^{2-} -Ionen befindlichen Flächen müssen nicht gleich gross sein, da für die Ordinate ein pseudologarithmischer Massstab gewählt wurde.

Die für Ionen mit abgeschlossener Elektronenschale gültige statistische Störungsrechnung

Die Grundlagen dieser statistischen Störungsrechnung wurden von *Jensen* [3] ausgearbeitet. Diese Methode wurde dann von ihm auch zur Untersuchung der Bindung der Alkalihalogenidmoleküle und der Ionenkristalle herangezogen [6]. Eine spezifische Eigenschaft dieser Methode ist, dass sie nur auf Moleküle angewandt werden kann, die aus Ionen mit abgeschlossener, edelgasartiger äusserer Elektronenschale aufgebaut sind, während sie die durch die Valenzelektronen vermittelte kovalente Wechselwirkung nicht zu berücksichtigen vermag. Die Methode erfordert in ihrer ursprünglichen Form eine sehr grosse Rechenarbeit, so dass das von *Gombás* eingeführte wesentlich einfachere Verfahren eine wichtige Verallgemeinerung der Methode bedeutete. Das Wesen dieses einfacheren Verfahrens ist folgendes:

Es sei u jene Energie, die bei der Annäherung der eine Dichte ϱ_1 bzw. ϱ_2 aufweisenden Ionen (ϱ_1 , und ϱ_2 sind kugelsymmetrisch) neben der ursprünglichen Energie der Ionen als zusätzliche Energie auftritt, also die sog. Wechselwirkungsenergie. Diese lässt sich nach *Gombás* aus folgenden Komponenten zusammensetzen:

$$u = u_c + u_n + u_e + u_k + u_a + u_w, \quad (4)$$

wo

$$u_c = (Z_1 - N_1)(Z_2 - N_2) \frac{e^2}{\delta}, \quad (5)$$

$$u_n = [Z_2 \gamma_1(\delta) + Z_1 \gamma_2(\delta)] e, \quad (5)$$

$$u_e + u_k = -[N_2 \gamma_1(\delta) + N_1 \gamma_2(\delta)] e + (\alpha_1 + \beta_1) \varrho_2(\delta) + \beta_2 \varrho_1(\delta), \quad (5)$$

$$u_a = -\kappa_a \int [(\varrho_1 + \varrho_2)^{1/3} - \varrho_1^{1/3} - \varrho_2^{1/3}] dv, \quad (5)$$

$$u_w = \int [W_D(\varrho_1 + \varrho_2) - W_D(\varrho_1) - W_D(\varrho_2)] dv, \quad (5)$$

er bedeuten: Z_1 und Z_2 die Ordnungszahlen der Ionen 1 und 2; N_1 und N_2 die Zahl der Elektronen derselben Ionen; e die Elementarladung und δ den Kernabstand; $\kappa_k = 2,871 e^2 a_0$ und $\kappa_s = 0,7386 e^2$; γ_1 und γ_2 hängen mit dem Potential V_{e_1} und V_{e_2} der Elektronenwolke der Ionen 1 und 2 in folgender Weise zusammen:

$$V_{e_i}(r_i) = - \frac{N_i e}{r_i} + \gamma_i(r_i). \quad (6)$$

So gibt $\gamma_i(r_i)r_i$ im Grunde genommen in einer Entfernung r_i vom Kern des Ions die um die Ionenladung verminderte effektive Kernladung an. Das Potential $V_{e_i}(r_i)$ ist kugelsymmetrisch aber nicht coulombartig. Der Grund hierfür besteht darin, dass die Elektronenwolke des Ions i nicht punktförmig ist, sondern eine räumliche Verteilung aufweist. In einer grösseren Entfernung vom

TABELLE I

Die in vorliegender Arbeit benutzten Werte der Konstanten α_i und β_i in atomaren Einheiten

Ion	α	β
Mg^{2+}	9,772	43,34
O^{2-}	31,92	79,28

dem Kern des Ions i kann sie aber dennoch als punktförmig betrachtet und das Potential ihrer Elektronen durch $-\frac{N_i e}{r_i}$ ausgedrückt werden. Je näher man aber gegen den Kern zu fortschreitet, um so bedeutender wird die Abweichung des Potentials vom coulombartigen Potential, was durch das Korrektionsglied $\gamma_i(r_i)$ berücksichtigt wird. Die Bedeutung der Konstanten α_i und β_i ist folgende:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_i &= 4\pi e \int_0^\infty \gamma_i(r_i) r_i^2 dr_i, \\ \beta_i &= \frac{20\pi}{3} \kappa_k \int_0^\infty [\rho_i(r_i)]^{2/3} r_i^2 dr_i, \\ i &= 1, 2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Die Werte der Konstanten α_i und β_i in dem von uns untersuchten Fall wurden in Tabelle I zusammengestellt. Von einer eingehenden Diskussion der obigen

Energieglieder und Konstanten sei hier abgesehen und diesbezüglich auf die ursprüngliche Arbeit [3] verwiesen. Es sei hierzu noch bemerkt, dass die obigen Formeln bei einwertigen Ionen für jenen Fall Gültigkeit besitzen, wo sich die Elektronenwolke der Ionen ins Unendliche erstreckt und wo $\delta > 4a_0$ ist. In unseren Berechnungen ist die erste Bedingung erfüllt, da ja sowohl die mit der Hartree-Fockschen als auch mit der Slaterschen Methode berechneten Elektronendichten ins Unendliche auslaufen. Die zweite Bedingung ist dagegen nicht erfüllt, da der von uns durch Berechnung bestimmte Kernabstand kleiner als $4a_0$ ist. Wie aus der ursprünglichen Arbeit hervorgeht, rührt diese Bedingung hauptsächlich davon her, dass im Laufe der Ableitung der Gl. (5b) und (5c) einzelne A usdrücke nach dem Quotienten der am gleichen Ort genommenen Dichte werte der positiven und negativen Ionen in eine Reihe entwickelt werden mussten und dass die höheren Glieder dieser Reihenentwicklung nur dann vernachlässigt werden können, wenn der Wert des Dichtequotienten genügend klein ist. Aus einer eingehenderen Erörterung ergibt sich, dass dies bei einwertigen Ionen im allgemeinen im Falle $\delta > 4a_0$ zutrifft. In dem hier untersuchten Fall beträgt in dem für uns interessanten Bereich der grösste Wert des Verhältnisses der Elektronendichten der Ionen $1/5$, so dass die Reihenentwicklung und die Vernachlässigung der höheren Glieder berechtigt sind. Es sei bemerkt, dass auch die übrigen Bedingungen der Anwendbarkeit dieser Methode erfüllt sind, so dass leicht einzusehen ist, dass der so verursachte relative Fehler die übliche Fehlergrenze der Berechnungen bei einwertigen Ionenmolekülen nicht überschreitet.

Besprechung der Ergebnisse

Das Ziel der hier besprochenen Berechnungen bestand in der Bestimmung der Dissoziationsenergie und des Kernabstandes des im Gleichgewichtszustand befindlichen MgO-Moleküls. Von der experimentellen Seite her haben sich mehrere Forscher mit der Bindung der Moleküle von Erdalkalimetalloxyden befasst [7]. Sie erhielten hierbei als Ergebnis der Analyse der von ihnen untersuchten Banden für deren unteren Zustand die in Tabelle II angeführten Werte. Aus der Tabelle ist gut ersichtlich, dass die Eigenschaften der Oxyde der Erdalkalimetalle ziemlich unregelmässig mit der Ordnungszahl schwanken. Die neueren Ergebnisse wurden von *Gaydon*, *Herzberg* und *Rosen* zusammengefasst; laut ihrer Feststellungen werden die spektroskopisch ermittelten Werte durch die in der 3. Spalte der Tabelle II stehenden Werte angegeben. Die Dissoziationsenergie der Erdalkalimetalloxyde wurde auch thermochemisch und mit der sog. Flammfleckmethode bestimmt. Diese Resultate wurden neuestens von *Brewer* [8] aufgearbeitet. Die mit dieser Methode gewonnenen Werte der Dissoziationsenergie sind in der 1. und 2. Spalte der Tabelle II zu finden. Es ist ersichtlich, dass der für das MgO-Molekül ermittelte Wert von dem spektroskopisch bestimmten

wert stark abweicht und dass auch bei den anderen Molekülen — mit Ausnahme von BaO — bedeutende Abweichungen vorhanden sind. Bei denjenigen Molekülen, bei denen mit beiden Methoden, d. h. sowohl thermochemisch als auch mit der Flammenmethode Messungen durchgeführt wurden, zeigen die mit den beiden Methoden ermittelten Dissoziationsenergiewerte eine ziemlich gute Übereinstimmung.

TABELLE II

Der Kernabstand der sich im Gleichgewicht befindlichen Erdalkalimetall-oxyd-Moleküle und ihre Dissoziationsenergie (δ in Å und D_a in eV)

Molekül	»Flammen«- Methode		Thermochemische Methode		Spektroskopische Methode				
	Huldt u. Lager- qvist	Breuer	ältere Daten	Breuer	Gaydon	Herzberg		Rosen	
	D_a	D_a	D_a	D_a	D_a	D_a	δ	D_a	δ
eO	—	—	5	$5,6 \pm 0,5$	$5,9 - 2,0 = 3,9$	5,7	1,3308	3,9	1,331
gO	5,2	4,7	—	—	$3,7 - 2,0 = 1,7$	3,7	1,749	3,7	1,749
io	5,2	4,8	5,9	4,9	$3,5 - 1,9 = 1,6$	2,0	—	3,5	1,822
O	4,8	—	4,5	$4,7 \pm 0,3$	$3,3 - 1,8 = 1,5$	—	1,921	3,3	1,923
aO	5,5	—	6,3	$5,7 \pm 0,3$	$6,7 - 1,2 = 5,5$	6,7	1,940	6,7	1,940

Als Ergebnis der theoretischen Berechnung befindet sich das Minimum der Wechselwirkungsenergie des Mg^{2+} - und des O^{2-} -Ions bei einem Kernabstand von $\delta = 1,53 \text{ \AA}$ und weist einen Wert von $D_i = 33,57 \text{ eV}$ auf. Dieser Energiewert kann aber nicht unmittelbar mit dem experimentell festgestellten Wert der Dissoziationsenergie verglichen werden, weil letzterer (D_a) die zur Dissoziation von Atomen notwendige Energie angibt, während der erstere (D_i) das Ausmass der Energie zur Dissoziation zu Ionen darstellt. Diese beiden Energien lassen sich durch einen Bornschen Kreisprozess miteinander in Beziehung bringen, wenn man die Ionisationsenergien des Mg-Atoms und die Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms kennt. Die ersten zwei Ionisationsenergien des Mg-Atoms betragen $I_1 = 7,61 \text{ eV}$ und $I_2 = 14,96 \text{ eV}$. Die Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms ist bei Annahme von zwei Elektronen $E_{12} = 6,5 \text{ eV}$.

Der Wert von E_{12} ist aus den Versuchen nicht unmittelbar bekannt und lässt sich — wie ersichtlich — überhaupt nicht bestimmen, da ja das O^{2-} -Ion nicht stabil ist und eine negative Elektronenaffinität aufweist. (Die Elektronenaffinität wurde hier so definiert, dass sie jene Energie ist, die zur Stabilisation des O^{2-} -Ions notwendig ist.) Der Wert von E_{12} wurde von *Born* und *Maltbie* [1] ermittelt, als sie mit ihrer halbempirischen Methode die Gitterenergie der festen Erdalkalimetall-oxyde bestimmten. Dieser Wert wurde bei unseren Berechnungen unverändert übernommen. Der im vorliegenden Fall anzuwendende Bornsche

Kreisprozess ist folgender: das Molekül wird zuerst in Mg^{2+} - und O^{2-} -Ionen dissoziieren gelassen und dann zwei Elektronen vom O^{2-} -Ion auf das Mg^{2+} -Ion übertragen, wodurch neutrale Sauerstoff- und Mg-Atome entstehen. Diese werden schliesslich wieder zu einem Molekül vereinigt. Die Energiegleichung des obigen Kreisprozesses lautet:

$$D_i = -E_{12} + I_1 + I_2 + D_a. \quad (8)$$

Aus Gl. (8) ergibt sich für die berechnete Energie der Dissoziation zu Atomen $D_a = 4,50 \text{ eV} = 103,7 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$, was mit dem auf thermochemischem Wege ermittelten experimentellen Wert sehr gut übereinstimmt. Dagegen ist die Übereinstimmung mit den spektroskopischen Werten überaus schlecht. Somit erscheint es auch auf Grund dieser Berechnung als wahrscheinlich, dass für den richtigen Dissoziationsenergiewert der im Grundzustand befindlichen Erdalkalimetall-oxyde die thermochemisch bestimmten Werte massgebend sind.

Über den Kernabstand des MgO -Moleküls lässt sich folgendes aussagen. Die Kernabstände der Erdalkalimetall-oxyde zeigen mit Ausnahme von BeO nur eine geringfügige Abweichung voneinander. Der Kernabstand des BeO -Moleküls ist bedeutend kleiner als der der übrigen Erdalkalimetall-oxyd-Moleküle. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, dass das Be^{2+} -Ion sehr klein ist und dass dieses Ion tief in die Elektronenhülle des O^{2-} -Ions eindringt. Es ist wahrscheinlich, dass diese Erscheinung, wenngleich in weit geringerem Ausmass als bei BeO , auch noch bei MgO auftritt. So passt denn der Kernabstand von $1,53 \text{ \AA}$ von MgO ziemlich gut in diese Reihe. Auch diese Berechnungen lassen es also als wahrscheinlich erscheinen, dass der Grundzustand des MgO -Moleküls nicht mit dem unteren Zustand der von den Spektroskopern analysierten Bande identisch ist.

Wie bereits anlässlich der Besprechung der Elektronendichteverteilung des O^{2-} -Ions erwähnt, wurde diese Dichteverteilung nicht im Laufe einer konsequenten wellenmechanischen Berechnung erhalten, sondern auf Grund der Slaterschen halbempirischen Methode. Da diese hauptsächlich zur Bestimmung der Elektronendichteverteilung von Atomen und positiven Ionen ausgearbeitet wurde, stellt ihre Anwendung auf das zweifach negativ geladene Sauerstoffion eine sehr gewagte Extrapolation dar. Eben von dieser Berechnung wurde erwartet — gerade wegen des Obengesagten —, dass die durch sie gewonnene Elektronendichteverteilung nicht allzu weit von der wirklichen Dichteverteilung fallen wird. Trotzdem ist bei den mit dieser Methode durchgeführten Berechnungen grosse Vorsicht geboten. Erstens ist es offenkundig, dass bei unserer Berechnung zwei Energieglieder vernachlässigt wurden. Dies sind die Glieder, die sich aus der Veränderung der Austauschenergie der Elektronen und aus der Verän-

rung der Korrelationsenergie ergeben. Obwohl diese Glieder im Vergleich zu anderen keine grosse Bedeutung haben, so bedeutet ihre Vernachlässigung dennoch, dass negative Energieglieder weggelassen wurden. Wenn man trotzdem zu den richtigen Energiewerten und Kernabständen gelangt war, so ist dies deshalb möglich, weil die Dichteverteilung des O^{2-} -Ions nicht genügend ins Endliche verläuft und weil das bei der Überlappung der Elektronenwolke auftretende positive Energieglied einen etwas kleineren Wert aufwies als in Wirklichkeit. Ein anderes Zeichen hierfür wurde erhalten, als die Gitterkonstante und die Gitterenergie des festen MgO bestimmt werden sollten. Vergleicht man nämlich den Kernabstand des MgO-Moleküls von $1,53 \text{ \AA}$ mit dem Wert 0 \AA des kleinsten Abstands der nicht homogenen Ionen im festen MgO, wird man unschwer zur Folgerung gelangen, dass das Gitter des festen MgO beschaffen ist, dass es von den O^{2-} -Ionen infolge ihrer grossen Dimensionen ineinandergespreizt gehalten wird. In dem hier berechneten Modell waren die O^{2-} -Ionen infolge ihrer kleinen Dimension hierzu nicht imstande, so dass das Gitter eine geringere Dimension als erwartet zeigte.

LITERATUR

1. Landolt—Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Springer, Berlin, 1950. Band. 1. Teil. I, S. 213.
2. Siehe z. B. die Literatur in den folgenden zusammenfassenden Werken: P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien 1949. P. Gombás, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Birkhäuser, Basel 1950.
3. P. Gombás, Zs. f. Phys. **93**, 378, 1935. Siehe noch H. Jensen, Zs. f. Phys. **77**, 722, 1932.
4. V. Fock und M. I. Petrashen, Phys. Z. Sowjetunion **8**, 359, 1935 (Be); D. R. Hartree und W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **150**, 9, 1935 (Be); *ibid.*, **164**, 167, 1938 (Ca); W. J. Yost, Phys. Rev. **58**, 202, 1940; **58**, 557, 1940 (Mg^{2+}).
5. Die ausführliche Beschreibung und Begründung dieser Methode findet sich in der Originalarbeit: J. C. Slater, Phys. Rev., **36**, 57, 1930 und z. B.: P. Gombás, in dem unter 2. angeführten Buch.
6. H. Jensen, Zs. f. Phys. **101**, 164, 1936.
7. Ausführliche Literatur s. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I. D. Van Nostrand, Toronto 1951. B. Rosen, Constantes sélectionnées données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques, Hermann, Paris, 1951. A. G. Gaydon, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman & Hall, London, 1953. Über SrO erschienen in letzter Zeit: I. Kovács und Á. Budó, Ann. d. Phys. **12**, 17, 1953 und I. Deézi, E. Koczás—T. Mátrai, Acta Phys. Hung. **III**, 95, 1953.
8. L. Brewer, siehe A. G. Gaydon l. c.

О ТЕОРИИ СВЯЗИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ДВУХАТОМНЫХ ИОННЫХ МОЛЕКУЛ
О СВЯЗИ ОКИСЕЙ

Р. ГАШПАР и П. ЧАВИНСКИ

Резюме

В работе исследовался вопрос о том, может ли метод для рассмотрения молекул, состоящих из ионов с электронными оболочками типа инертного газа, разработанный Дженсенем и Гомбашем, применяться для рассмотрения двухвалентных ионных молекул. В случае окисей щелочно-земельных металлов условия применимости метода выполняются. Полученные результаты для ядерного расстояния и энергии диссоциации молекулы MgO ($\delta = 1,53 \text{ \AA}$ и $Da = 4,50 \text{ eV}$) хорошо совпадают с опытными данными. В ходе расчетов использовались для ионной плотности Mg^{2+} распределение Гартри—Фока, а для O^{2-} — полуэмпирическое распределение плотности Слэтера, так как для него нет распределения плотности, определенного по методу Гартри или Гартри—Фока.

По показаниям результатов распределение Гартри с успехом применяется при определении данных молекул, а для расчетов относительно твердых тел может применяться лишь с необходимой осторожностью.

ZUR THEORIE DER ELEKTRONENAFFINITÄT DER Na- UND K-ATOME

Von

R. GÁSPÁR und B. MOLNÁR

FORSCHUNGSGRUPPE FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE
DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen: 8. XI. 1954.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine von *Gombás* verallgemeinerte und mit der Korrelation erweiterte Variationsmethode zur Bestimmung der Elektronenaffinität der Na- und K-Atome angewandt. Für die Elektronenaffinität von Na und K ergab sich nach Vernachlässigung der ohnehin weniger bedeutenden Polarisations- und Austauschwechselwirkungen mit dem Ionenrumpf ein theoretischer Wert von 0,84 eV bzw. 0,82 eV. Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen von ähnlichen Berechnungen anderer Forscher gut überein.

In neuerer Zeit wurden von mehreren Forschern Berechnungen über die Elektronenaffinität der Atome der Alkalimetalle durchgeführt. *D. R. Hartree* und *J. Hartree* [1] wandten die Theorie des »self-consistent field« zur Untersuchung der Stabilität des Na^- -Ions an und gelangten zum Ergebnis, dass dieses Ion nicht stabil ist: in der von ihnen benutzten Näherung ist nämlich die Elektronenaffinität des Na-Atoms negativ, d. h. es bindet sich kein Elektron an das neutrale Na-Atom bzw. das Atom zerfällt durch Autoionisation in ein neutrales Atom und ein Elektron. Da die Hartree-Focksche Methode die beste unter jenen Methoden ist, mit denen man die Eigenfunktion des Atoms aus den Einelektron-Eigenfunktionen aufbauen kann, ist es offenbar, dass die Korrelation — d. i. jene Wirkung, mit der die Elektronen infolge der zwischen ihnen bestehenden Coulombischen Wechselwirkung gegenseitig ihre Bahnen beeinflussen — auch bei der Bestimmung der Elektronenaffinität der Alkaliatome eine bedeutende Rolle spielt. Diese Wirkung wurde zuerst beim H^- -Ion von *Hylleraas* [2] und dann beim Na^- -Ion von *Thaler* [3] berücksichtigt. *Thaler* bestimmte auch die Elektronenaffinität des K-Atoms durch Schätzung.

In der vorliegenden Arbeit soll eine wesentlich einfachere Methode als die von *Thaler* zur Bestimmung der Elektronenaffinität der Na- und K-Atome angewandt werden, wobei auch gezeigt werden soll, dass die qualitativen Überlegungen *Thalers* über die Elektronenaffinität des K-Atoms richtig sind, obwohl er die Wirkung der zu erwartenden Effekte quantitativ überschätzte.

Die hier angewandte Methode, die von *Gombás* [4] ausgearbeitet wurde, nimmt für die Form der Wellenfunktion der beiden äusseren Valenzelektronen eine ähnliche Form wie die von *Hylleraas* benutzte an, doch untersucht sie die Bewegung der Valenzelektronen nicht im Felde einer punktförmigen Ladung sondern im nichtcoulombartigen Feld des Ionenrumpfes. Bei *Gombás* ist dieses

nichtcoulombartige Feld derart modifiziert, dass die Orthogonalität der Valenzelektronen zu den Rumpfelektronen nicht in Rechnung gestellt werden muss.

Zur näherungsweisen Bestimmung der Eigenfunktionen ψ der Na^+ - und K^+ -Ionen fand die Variationsmethode Anwendung. Demgemäss nähert sich der minimale Wert des Ausdrucks

$$E = -\frac{1}{2} e^2 a_0 \int \Phi^* (\Delta_1 + \Delta_2) \Phi d\tau - \int \Phi^* [V(r_1) + V(r_2)] e \Phi d\tau + \int \Phi^* \frac{e^2}{r_{12}} \Phi d\tau \quad (1)$$

am besten von allen möglichen Werten der Gl. (1) der Energie E_0 des Grundzustandes. In Gl. (1) ist: $d\tau$ das Volumelement des Konfigurationsraumes; r_{12} der Abstand der zwei Valenzelektronen voneinander; Φ die auf 1 normierte Näherungseigenfunktion der Valenzelektronen; Δ der Laplacesche Operator; e die positive Elementarladung und a_0 der kleinste Bohrsche Wasserstoffradius. Für $V(r)$, das sog. modifizierte Potential gilt:

$$V(r_i) = \chi(r_i) + \varphi(r_i). \quad (2)$$

In Gl. (2) bedeutet χ das elektrostatische Potential der Na^+ - bzw. K^+ -Ionen und φ das von Gombás eingeführte Potential nichtelektrostatischer Herkunft, das die infolge des Pauli-Prinzips hinsichtlich der Valenzelektronen bestehende Orthogonalitätsbedingung so zu ersetzen imstande ist, dass es die dieser Bedingung entsprechende kinetische Energie in Form von potentieller Energie betrachtet. Bezüglich der Einzelheiten der Theorie des zusätzlichen Potentials φ sei hier auf die obenerwähnte Arbeit von Gombás [4] verwiesen. Für die s -Elektronen gilt

$$\varphi(r_i) = -\kappa [\Delta \chi(r_i)]^{2/3}, \quad (3)$$

wo

$$\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} e^{2/3} a_0. \quad (4)$$

In den Gl. (1), (2) und (3) bezeichnet r_i den Abstand des i -ten Elektrons vom Kern.

Das modifizierte Potential der Na^+ - und K^+ -Ionen ist bereits aus der Theorie auf die Terme der neutralen Atome bezüglichen Berechnungen bekannt. Diesem zufolge ist

$$V(r_i) = \frac{e}{r_i} + \left[\chi - \frac{e}{r_i} \right] - \kappa (\Delta \chi)^{2/3}, \quad (5)$$

das erste Glied das Potential des punktartigen Ions und $\chi - \frac{e}{r_i}$ das der endlichen Ausdehnung der Elektronenwolke des Ions herrührende elektrostatische Potential bezeichnet; das letzte Glied ist das bereits erwähnte Abstossungspotential nichtklassischer Herkunft. Es ist zweckmässig, die unter (5) angegebene Form des effektiven Potentials in analytischer Gestalt zu schreiben. Das erste Glied ist sehr einfach und leicht zu handhaben, so dass er nur von den beiden anderen Gliedern die Rede sein soll. Diese wurden durch Funktionen von der Form

$$h(r_i) = \alpha r_i^k e^{-\gamma r_i} \quad (5a)$$

angenähert. Die Werte von α , k und γ für die Na^+ - und K^+ -Ionen sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Angaben für das K^+ -Ion wurden der Abhandlung von

TABELLE I

Die Parameter des effektiven Potentials der Na^+ - und K^+ -Ionen. Die Werte der Tabelle sind in atomaren Einheiten angegeben.

	α	k	γ
$\text{Na}^+ \dots\dots\dots$	52,994	1	3,25
$\text{K}^+ \dots\dots\dots$	7,449	1	1,80

Kozma und *Kónya* [5] entnommen, die für das Na^+ -Ion mussten dagegen von neuem berechnet werden, da in dem bei *Kozma* und *Kónya* vorkommenden Ausdruck der Wert von k keine ganze Zahl ist und die weiteren Berechnungen analytisch nur für ein ganzes k durchgeführt werden können. So musste denn für k statt des von *Kónya* und *Kozma* angegebenen Wertes 0,8 der diesem nahegehende Wert 1 eingesetzt und γ mit diesem Wert von k aufs neue berechnet werden.

Als erste Näherung wurde die Eigenfunktion in der Form

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \quad (6)$$

angenommen, wo

$$\psi_i = A r_i^n e^{-\lambda r_i} \quad (i = 1, 2). \quad (7)$$

Hier ist A eine Normierungskonstante. Der Wert von n und λ ist in beiden Eigenfunktionen derselbe, weil hier eine Elektronenkonfiguration $(ns)^2$ erörtert werden soll, d. h. die beiden Elektronen sind völlig äquivalente s-Elektronen.

Diese Form berücksichtigt die Korrelation noch nicht, sondern baut die ganze Eigenfunktion aus Einelektron-Eigenfunktionen auf. Der aus der Eigenfunktion (6) gewonnene Ausdruck der Energie wird mit ε_1 , dessen Minimum mit ε_{10} bezeichnet. Ihre ausführlichen analytischen Ausdrücke werden hier nicht angegeben, da sie aus einer früheren Arbeit bekannt sind [4] und sich jetzt nur durch den Wert von n bzw. λ ändert. Die hier berechneten Werte von ε_{10} für die Na^- - und K^- -Ionen sind in Tabelle II angeführt. Wie aus dem Vergleich mit der in dl

TABELLE II

Die Energien der Na^- - und K^- -Ionen sowie die der Na- und K-Atome mit verschiedenen Näherungseigenfunktionen. Die Energiewerte sind in atomaren Einheiten angegeben.

	ε_{10}	ε_{20}	ε_{30}
Na^-	-0,1620	-0,2001	-0,2070
K^-	-0,1317	-0,1627	-0,1751
Na	-0,1701	—	-0,1761
K	-0,1363	—	-0,1450

Tabelle der neutralen Atome [6] befindlichen Energiewerte hervorgeht, ist die Energie des Na^- - und K^- -Ions grösser als die Energie des entsprechenden neutralen Atoms, so dass die Na^- - und K^- -Ionen in der ersten Näherung zur Autoionisation neigen. Der Grad der Instabilität liegt in ungefähr der gleichen Grössenordnung wie bei den Berechnungen von D. R. Hartree und W. Hartree.

Bei der zweiten Näherung wurde die Wirkung der Korrelation in der gleichen Weise in Betracht gezogen, dass der Abstand r_{12} der Elektronen voneinander in die Eigenfunktion eingebaut wurde. Die neue Form der Eigenfunktion ist somit:

$$\psi = \psi_1 \psi_2 (1 + c r_{12}). \quad (7)$$

Die mit der Eigenfunktion (8) berechneten Werte ε_2 der Energie wurden auf Grund ausgedehnter Rechnungen ermittelt, die aber im Grunde genommen ebenfalls völlig ähnlicher Weise wie die von Gombás durchgeführt werden können, so dass sich hier ihre Wiedergabe erübrigt. Es sei jedoch hervorgehoben, dass es bei diesen Berechnungen von wesentlicher Bedeutung ist, dass in der unter (7) angegebenen Form der Einelektron-Eigenfunktionen ψ_i der Wert von n eine ganze oder halbe Zahl zu sein hat, weil sich die vorkommenden Integrationen nur dann durchführen lassen. Für n ist eine halbe Zahl deshalb zulässig, weil hier der Austausch keine Rolle spielt und weil in den Coulombschen Integralen überall $2n$ als Exponent steht. Der minimale Wert von ε_2 wird mit ε_{20} bezeichnet und ist für die Na^- - und K^- -Ionen ebenfalls in Tabelle II angegeben. Aus d

belle ist gut ersichtlich, dass beide negativen Ionen stabil sind und dass die Stabilität des K^- -Ions kleiner ist als die des Na^- -Ions. Der Wert der Elektronenaffinität beträgt in dieser Näherung $+0,82$ eV für das Na-Atom und $+0,72$ eV für das K-Atom.

Wegen des Näherungscharakters der Gl. (3) pflegt man noch eine weitere Korrektur anzuwenden. Die Grösse dieser Korrektur ist bei Ionisationsenergien nicht grösser als 4%, hier jedoch, wo die Stabilität viel kleiner ist als der Wert der Elektronenaffinität sich in einer Grössenordnung von 1 eV bewegt, kann dies eine grössere Korrektur zur Folge haben. Die Energie laut Gl. (3) gibt eigentlich in erster Näherung, wenn man die Überdeckung der Elektronenwolken berücksichtigt, die Veränderung der Fermischen Nullpunktenergie der Rumpfelektronen und der beiden Valenzelektronen an. Der genauere Ausdruck für diese Energie lautet:

$$\eta_F = \frac{3}{5} \kappa e \left\{ \int [\Delta\chi + \Delta\varphi]^{5/3} dv - \int (\Delta\chi)^{5/3} dv - \int (\Delta\varphi)^{5/3} dv \right\}. \quad (9)$$

Rechnet man von Gl. (9) den Durchschnittswert von Gl. (3) ab, so erhält man für die Korrektur

$$\Delta\eta_F = \eta_F - \kappa \int (\Delta\chi)^{5/3} v e dv. \quad (10)$$

In den Gl. (5) und (10) ist φ das Potential der beiden Valenzelektronen und v deren Dichte. In Tabelle II wurde in der Form ε_{30} auch der um $\Delta\eta_F$ erweiterte Wert der ganzen Energie angegeben. Die Korrektur ist zwar ziemlich bedeutend, doch ändert sie nichts an den qualitativen Tatsachen. Die für das Na-Atom ermittelte Elektronenaffinität von 0,84 eV und die für das K-Atom ermittelte von 0,82 eV fällt in die Grössenordnung der diesbezüglichen Werte von *Thaler*.

Es ist noch zu erwähnen, dass bei der Bestimmung der Energie der beiden Valenzelektronen noch zahlreiche Wirkungen unberücksichtigt gelassen wurden. Es wurden die Austauschwechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und den Rumpfelektronen und die von den Valenzelektronen auf die Rumpfelektronen ausgeübte Polarisationswirkung vernachlässigt. Diese Wirkungen können hier, obgleich sie an sich geringfügig sind, wegen des kleinen Wertes der Elektronenaffinität bedeutungsvoll sein.

Die die Eigenfunktionen bestimmenden Parameter wurden in Tabelle III zusammengestellt. In Abb. 1 wurde die Dichte der beiden äusseren Elektronen des Na^- -Ions in der ersten und in der zweiten Näherung aufgetragen. Es ist gut zu sehen, dass sich die Elektronen in der zweiten Näherung mit grösserer Wahrscheinlichkeit näher zum Kern aufhalten als in der ersten Näherung. Interessant ist hierbei auch, dass trotzdem die Elektronenwolke auf diese Weise

TABELLE III

Die die Eigenfunktionen der Valenzelektronen der Na^- - und K^- -Ionen sowie der Na- und K-Atome bestimmenden Parameter. Die Werte der Tabelle sind in atomaren Einheiten angegeben.

	erste Näherung		zweite Näherung		
	h	λ	c	λ	h
Na^-	1	0,4	+ 3,92	0,5	1
K^-	1	0,33	— 2,02	0,45	1
Na	2	0,8	—	—	—
K	1,5	0,55	—	—	—

etwas dichter wird, die Grösse der Coulombschen gegenseitigen Abstossung zwischen den Valenzelektronen dennoch abnimmt, weil sich die Elektronen momentan wegen des in Gl. (8) vorkommenden, r_{12} enthaltenden Gliedes

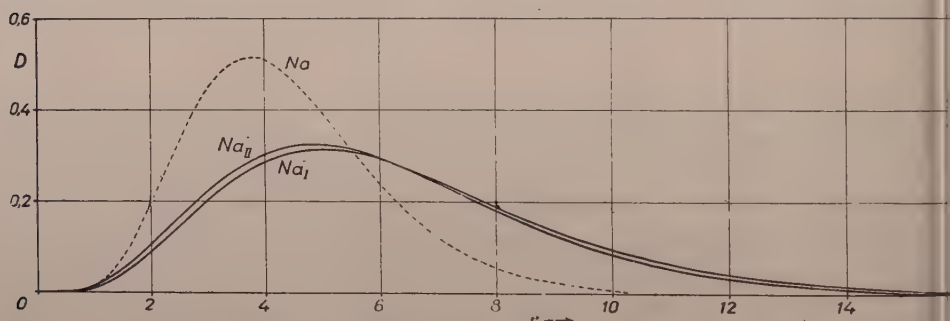


Abb. 1. Die radiale Dichte der Valenzelektronen des Na-Atoms und des Na^- -Ions in verschiedenen Näherungen. Die Werte sind in atomaren Einheiten angegeben.

- — — — die zweifache radiale Dichte des Valenzelektrons des Na-Atoms
- — — — I. die radiale Dichte der Valenzelektronen des Na^- -Ions in der ersten Näherung (ohne Korrelation)
- II. die radiale Dichte der Valenzelektronen des Na^- -Ions in der zweiten Näherung (bei Berücksichtigung der Korrelation)

wahrscheinlich in einer wesentlich grösseren Entfernung voneinander befindlich als vorher, was ja auch in der beträchtlichen Abnahme der Energie in Erscheinung tritt. Die gestrichelte Linie in Abb. 1 stellt das Zweifache der Dichte eines Valenzelektrons des Na-Atoms dar. Es ist ersichtlich, dass sich die Valenzelektronen des Ions im Vergleich dazu mit grosser Wahrscheinlichkeit weit entfernt vom Kern befinden, was hauptsächlich auf die Coulombsche Abstossung zwischen den Elektronen zurückzuführen ist.

LITERATUR

1. D. R. Hartree und W. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 550, 1938.
2. E. A. Hylleraas, Zs. f. Phys. **60**, 624, 1930 ; **63**, 291 1930 ; **65**, 209, 1930.
3. H. Thaler, Phys. Rev. **83**, 131, 1951.
4. P. Gombás, Zs. f. Phys. **118**, 164, 1941. Die auf die Anwendungen bezügliche ausführliche Literatur siehe z. B. P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer-Verlag, Wien, 1949.
5. B. Kozma und A. Kónya, Zs. f. Phys. **118**, 153, 1941.
6. Die auf die neutralen Atome bezüglichen Berechnungen werden hier nicht in ihren Einzelheiten angegeben, da sie ähnlich wie die Berechnungen in der erwähnten Arbeit von Gombás verlaufen und sich von diesen nur insofern unterscheiden, als die in der analytischen Form des effektiven Potentials benutzten Parameterwerte andere waren (s. Tabelle I). Aus dem Vergleich der hier für neutrale Atome gewonnenen Ionisationswerte mit den Ergebnissen von Gombás geht auch hervor, dass eine kleine Veränderung der die Form der analytischen Näherungsfunktion bestimmenden Parameterwerte die Grösse der Energie nicht stark beeinflusst.

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОГО СРОДСТВА АТОМОВ Na И K.

Р. ГАШПАР и Б. МОЛЬНАР

Резюме

В работе был применен метод вариации с добавлением корреляцией, обобщенной методом для определения электронного сродства Na и K.

Электронные сродства Na и K теоретически оказались соответственно : 0,84 eV и 1,0 eV, причем пренебрегли поляризационным и обменным взаимодействиями ионной оболочки, которые в данном случае имеют малое значение.

Полученные результаты хорошо совпадают с подобными расчетами других авторов.



CIRCULAR OSCILLOSCOPE FOR MEASURING MILLIMICROSECOND PULSES

By
S. DÉSI and ZS. NÁRAY

HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 10. XII. 1954)

In the present article a method for measuring $m\mu\text{sec}$ pulses of periodical or statistical distribution is described. By means of the arrangement signals occurring at least 10 times per second can be investigated. The minimum amplitude of the signal to be measured should be 30 V at a signal-length of about 7 $m\mu\text{sec}$.

§ 1

As has been reported by several authors the duration of the anode current pulses of photomultipliers is of $m\mu\text{sec}$ (10^{-9} sec) order [1] — [5]. Thus multipliers can be employed for measuring the duration and relative delay of $m\mu\text{sec}$ and longer light pulses.

In the following we shall describe an instrument first of all suitable for the investigation of light pulses of $m\mu\text{sec}$ durations. This instrument can, of course, also be used for the investigation of phenomena giving rise to voltage pulses of similar durations.

The instrument was devised for the following purposes:

- a) Measuring of the duration of pulses ranging from 3 to 60 $m\mu\text{sec}$ with a maximum inaccuracy of 10%,
- b) measuring of the delay of two or more pulses of a signal group 3 to 60 $m\mu\text{sec}$ duration.

The phenomena under investigation can in both cases have either periodical or statistical time distribution. In the second case the delays of signals belonging to the same signal group have, of course, to be constant in time.

Measurements of type b) can also be carried out with pulses of a duration larger than 60 $m\mu\text{sec}$ if the slope of the signal fronts is steep enough.

The instrument is above all suitable for the investigation of negative voltage pulses.

In carrying out our measurements we adopted an oscilloscope procedure. The effect to be investigated is represented on the screen of the cathode-ray tube in the well-known manner, i. e. the electron beam of the cathode-ray tube

is deflected in the direction of an arbitrary time-base by a sweep voltage the shape of which is known, whereas the electron beam perpendicular to this direction is deflected by the investigated signal.

In the determination of the deflection speed of the light spot moving on the screen in the direction of the time base — or in other words in the determination of the scale of the time base — one has to bear in mind that the duration of signal and delay respectively can be determined with sufficient accuracy only if the size of the signal taken in the direction of the time base marked on the screen exceeds the size of the spot of the oscillograph. As, under normal conditions, the diameter of the spot is at least 0,5 mm, the deflection speed should be of the order of $3 \cdot 10^8$ cm/sec if the lengths of μsec pulses are to be determined within an error limit of 10%.

Since we want to investigate signals of not only periodical but also astatistical time distribution we trigger the sweep generator in accordance with the well-known single-sweep principle, thus ensuring that the display of the signal always appears at the same point of the screen of the cathode-ray tube. Thus a well observable, clear picture is obtained. This means that the sweep generator can be triggered according to the nature of the measurements, on the one hand by means of the signal to be investigated and on the other by a signal with a constant delay to the signal to be investigated. In the latter case the fact must be taken into consideration that a finite time (several tenths of μsec) is required for the starting of the sweep generator and that the signal to be investigated has to be transmitted to the measuring electrode (which gives a deflection perpendicular to the time base) with a cable delay corresponding to the starting time. This latter method is used particularly in the case when the pulse to be investigated is produced by some physical event statistically distributed in time (e. g. photon absorption, radioactive decay). If it is possible to produce the signal to be investigated at an arbitrary moment it is better to trigger first the deflecting generator and to produce the signal to be investigated with the delay of the starting time of the sweep generator. Thus distortion of the pulse during delay is avoided.

§ 2

μsec durations have up to now been measured by arrangements with linear single-sweep generators [6], [7], the signal to be investigated being represented in rectangular coordinates. It should be noted that the use of the rectangular system seems to be responsible for several drawbacks from the point of view of our purpose. For instance, in the case of very short signal interactions may arise between the horizontal and vertical deflecting plates of the cathode-ray tube, which lead to the distortion of the oscillogram. It

Other disadvantage that the time scale must be increased if we want to investigate pulses of durations or, what is even more important of delays, exceeding the time base. Otherwise a complicated instrument has to be employed, which is to the detriment of the accuracy and clearness of the measurements. Furthermore, in order to ensure the accuracy of the time measurement it is necessary that the deflection speed of the time base should be constant, which in the rectangular system necessitates linearity of time of the signal produced by the sweep generator. The last requirement, however, is hard to fulfill in the range of given sweep speeds. It is also impractical from the point of view of most applications that the pulse to be examined has to be fed into the deflecting plate pairs of the cathode-ray tube by rather long leads.

For practical purposes it is a great disadvantage that in rectangular systems the linear time base can be established only in special circuits, above all, by the use of secondary emission tubes or thyratron tubes [8]. In particular, after longer use thyratrons are not constant enough to give reliable results without check of the linearity of the time base. We note moreover that, because of the relatively long ionisation time of the gas filling the tubes, deflecting generators containing thyratron tubes have starting times by far exceeding the total time base (60 m μ sec) we want to produce. For instance, in tubes of type 2D21, filled with xenon, the ionisation time is about 100 m μ sec. Consequently, on the one hand an increase in the delay of the signal to be measured is needed, on the other hand blurring of the image appearing on the screen of the cathode-ray tube may result. Similarly, the deionisation time of the gas discharge (about 50 μ sec in the type mentioned above) limits the time interval between two successive triggerings of the sweep generator and thus the minimum time interval between the signals to be investigated is also limited. If, however, we decrease the time interval between the pulses triggering the sweep generator to values, the order of magnitude of which equals the deionisation time, the exact moment of the starting of the sweep becomes indefinite.

§ 3

Considering the drawbacks mentioned above it seems preferable in view of our measuring programme to employ a polar cathode-ray tube with a circular time base.

In the following we shall describe in detail the sweep generator of our arrangement and only touch upon the question of auxiliary circuits (i. e. the delay circuit and the lengthening circuit needed in the triggering by the investigated pulse etc.). Neither do we investigate in detail the case when the examined

signal does not reach the minimum amplitude of 30 V determined by the radial sensitivity of the polar cathode-ray tube, in which case a distributed amplifier has to be used.

The time base in the circular system is produced by a triggered oscillator in such a manner that two sinusoidal waves of the sinusoidal output-signal group of the oscillator shifted relatively to each other by 90° are connected to the horizontal and vertical deflecting plate pairs of the cathode-ray tube, respectively. The initial phase of the sinusoidal output-signal group is given in time by the trigger pulse of the sweep generator. In this way the electron beam is made to describe a spiral on the screen. According to the nature of the measurements one or more successive cycles of this spiral are used as a time base, so that the picture on the screen of the cathode-ray tube is only illuminated for the time interval required.

This kind of circuit can be built up of ordinary vacuum tubes and thus the minimum time interval between trigger pulses can be shorter by one order of magnitude than when thyratrons are used. It is likewise an advantage that any change in the deflection speed of the time base is immediately indicated by a distortion of the spiral.

The block-diagram of the arrangement is shown in Fig. 1 where the shapes of the pulses of the single stages are also indicated schematically. The trigger pulse of the sweep generator producing the time base is suitably pre-amplified by amplifier A_1 ; then the pulse reaches the monostable multivibrator T which unifies the signals. The multivibrator produces the actual trigger pulse of a duration of $0.3 \mu\text{sec}$ for the circular sweep generator. After amplification in amplifier A_2 this trigger signal generates oscillations in oscillator O with the help of gate G in conformity with the resonance frequency of the oscillating circuit. The output oscillation is passed on to the double phase-shifting amplifier stage P from where consecutive sinusoidal pulses shifted in relation to each other by 90° are fed into the horizontal and vertical deflecting plate pairs of the polar cathode-ray tube. Under normal conditions the anode current of the polar cathode-ray tube is cut off and is open only — for one or more periods — with the help of the positive brightness modulation pulse fed into the Wehnelt cylinder, when the output signal of the phase-shifting amplifier has reached the maximum value of its amplitude.

In order to produce the brightness modulation pulse the signal going from the amplifier A_1 to the multivibrator T is also transferred to the delay line D1 and, suitably delayed, drives the amplifier A_3 and afterwards a monostable multivibrator, which in turn gives the intensifier pulse.

In the construction of the apparatus our main purpose was to produce intensifier pulses of minimum durations, i. e. pulses of durations of one cycle only. If longer pulses are to be investigated and thus longer intensifier pulses are needed, their production is, on the basis of the above procedure, already easier.

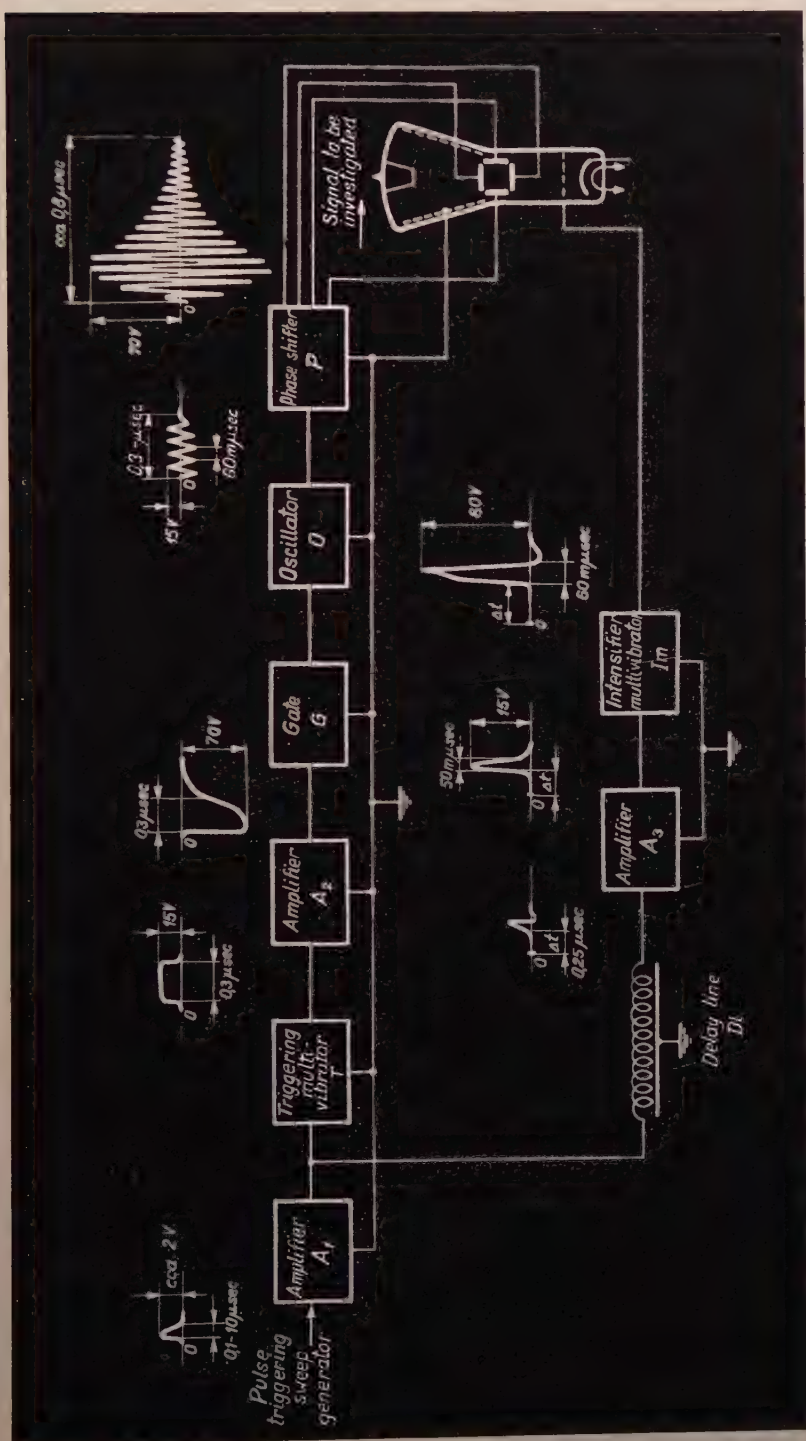


Fig. 1

In the following we discuss on hand of the detailed circuit diagram shown in Fig. 2 the more important points of view taken into consideration in devising the single stages.

Since the zero point of the time base of our instrument is given by the front of the input signal, the signal which triggers the sweep generator can within certain limits be of arbitrary duration. Thus the first requirement of amplifier A_1 is that it should not increase the rise time of the trigger pulse of the sweep generator and should, as far as possible, also transmit short pulses. This latter condition is particularly important in the case when the deflecting generator is triggered by the signal to be investigated. At a minimum length of the signal of about $0.1 \mu\text{sec}$ the multivibrator T is triggered with certainty by the amplifier A_1 . In case the deflecting generator must be triggered by a shorter pulse the trigger pulse is first fed into a suitable lengthening stage connected before amplifier A_1 .

The amplifier A_1 shown in Fig. 2 transmits the input signal with a rise time of about $50 \text{ m}\mu\text{sec}$. The signal thus amplified and differentiated with the time constant $C_1 R_1$ triggers the multivibrator containing tubes of type LD2. Tubes of type LD2 are used in view of the fact that the production of signals with a short rise time necessitates great transconductance and small anode capacity. Positive signals of $0.3 \mu\text{sec}$ duration and with a rise time of $30 \text{ m}\mu\text{sec}$ (see Fig. 3a) are fed by this triggered multivibrator into the amplifier stage A_2 . This amplifier stage serves, at the same time, as a phase inverter and cuts off gate G of the oscillator by a negative pulse of about 70 V. The magnetic energy accumulated in the resonance circuit connected to the cathode of gate G would produce a damped oscillation; oscillator O, however, covers with the help of an appropriately chosen feedback the energy loss of the oscillation and thus a sinusoidal signal group of constant amplitude arises in the cathode circuit (see Fig. 3b). The frequency of the signal group is determined by the resonance frequency of the oscillation circuit connected to the cathode and its duration is determined by the length of the signal which is fed into the grid of the gate. The phase-shifting and amplifying stage consists of two Tungstam tubes of type OS 18/600, the plate circuit of which is tuned to the frequency of the output oscillation to be amplified. This stage serves not only for a phase shifting of 90° but also for amplifying the output signal. We note that from the point of view of the measuring task it is of some disadvantage that the amplitude of the oscillation decreases and increases exponentially on the output of the double phase shifting stage. (Fig. 3c.) This fact, however, does not play too essential a role even if the sweep generator is triggered by the investigated signal since the time required for the phase shifting signal to increase to its maximum amplitude is small ($100 \text{ m}\mu\text{sec}$ according to Fig. 3c) as compared to the starting time of the deflecting generator.

¹ Telefunken (Germany) tube.

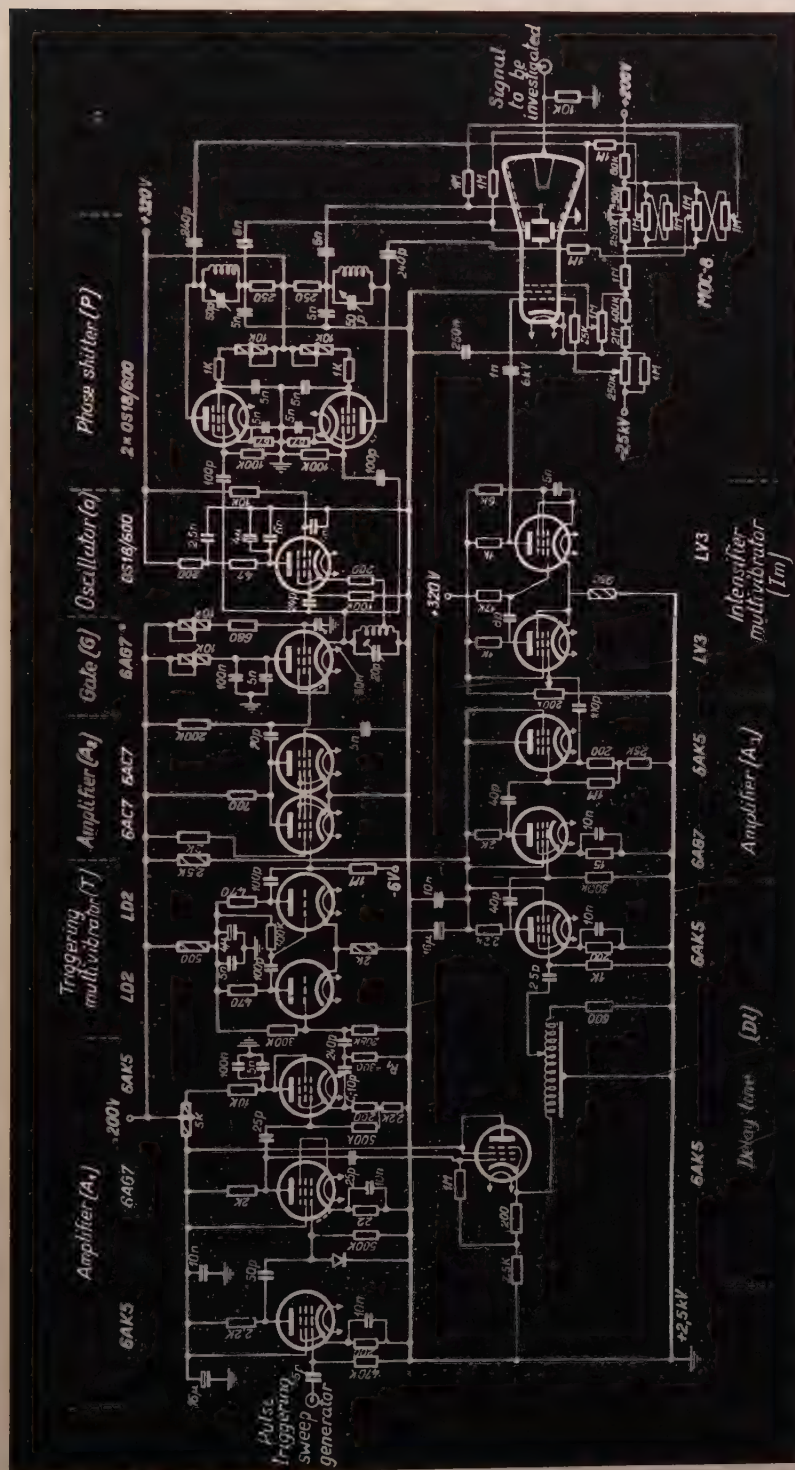


Fig. 2

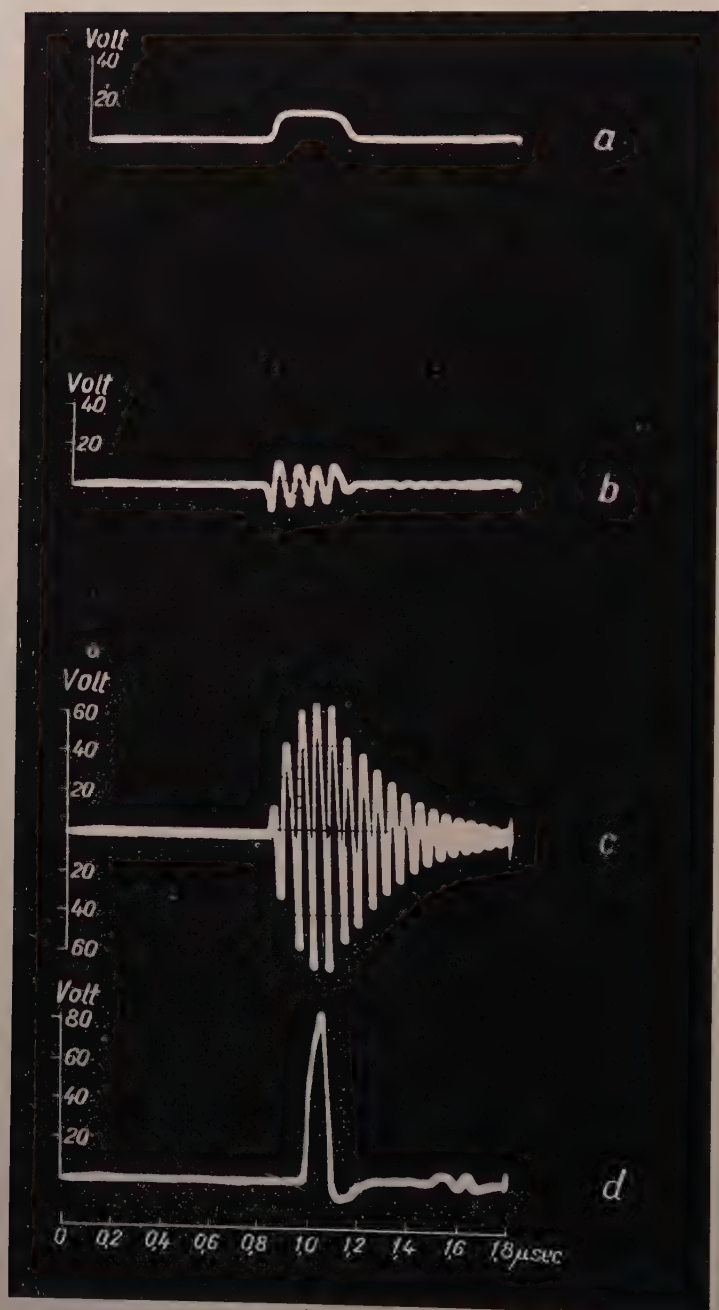


Fig. 3

The intensifier pulse needed for the cathode-ray tube is produced by a monostable multivibrator. This multivibrator is triggered by a signal which is taken from the amplifier A_1 into the delay-line D1 and thus delayed by Δt is amplified by amplifier A_3 . For the cut-off of the MOC-8¹ circular cathode-ray tube employed a voltage of about 80 V is required. Thus the brightness modulation stage must produce a signal with an amplitude of at least 80 V and a duration of about 60 μsec corresponding to one period. A multivibrator con-



Fig. 4

structed with two tubes of type LV3² meets these requirements. From the photograph of the time base of 60 μsec duration shown in Fig. 4 it is clear that the intensifier multivibrator gives satisfactory results.

§ 4

For the calibration of the time base of our instrument we have to check the basic frequency of the phase shifting stage P. Since the time average of the energy emitted from the phase shifter in a triggered operation is not high enough for precise measurements, our measuring procedure was the following:

We kept the gate cut off and excited the oscillator and the phase shifter to oscillate with constant amplitude. Thus we obtained energies large enough to be measured by an absorption wave meter. In this way we have found that the time needed for one cycle of the circular sweep was 60

¹ Similar tube RCA-3DP1 ² Telefunken (Germany) tube

μsec . In view of calibration it is a great advantage of the circular system that by cutting off the gate a continuous oscillation can be produced the frequency of which necessarily agrees with the basic frequency of the sinusoidal signal group. In the right angle system, on the other hand, the time base of the linear deflecting generator can be calibrated only by signals of known duration.

The time interval between trigger pulses can be varied from 2 msec to 2 μsec . The upper limit is determined by the duration and efficiency of persistence of the cathode-ray tube screen and the lower limit by the dead times



Fig. 5

the single stages. The latter agrees, in the main, with the triggering time of the phase shifting stage: in our instrument this limit is roughly 0,8 μsec .

In order to test our instrument we examined on the screen the signal group of a triggered oscillator with a frequency of about 120 Mc/sec. The signal appearing on the cathode-ray tube screen is shown in Fig. 5 in about its actual size. In the Figure jitter cannot be distinguished. On hand of the Figure we find that the sinusoidal signals — each of them has a duration of about 8,6 μsec — are clearly visible so that even about a tenth of the above time is still measurable. The minimum measurable duration of pulses is restricted rather by the transit time of the electron beam in the cathode-ray tube than by the rest of the electronics since higher deflection speed values than those used by us are technically easily realizable.

Fig. 6 shows a photograph of the instrument. Great attention has to be paid to make the leads connecting the stages as short as possible and to avoid disadvantageous connections.

May we express our gratitude to Prof. *L. Jánossy* for his valuable guidance in the above work. Our thanks are due to *K. Zsdánszky* for advice on the construction of the instrument, to *M. Mezey* and *N. Szabó* for discussion of particular questions and to *B. Lendvay* for his help in the wiring of the instrument.

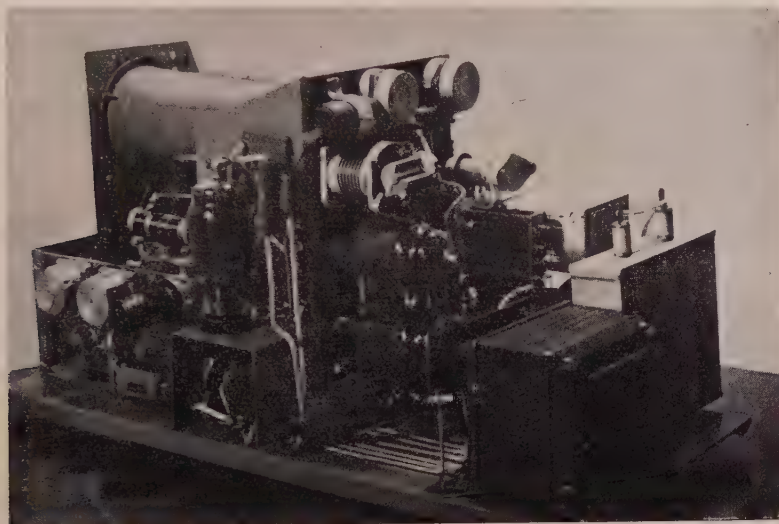


Fig. 6

REFERENCES

1. R. D. Sard, *Journ. Appl. Phys.*, **17**, 768, 1946.
2. G. Papp, *Rev. Sci. Instr.*, **21**, 568, 1948.
3. A. Landby, *Phys. Rev.*, **80**, 477, 1950.
4. J. S. Allen and T. C. Englender, *Rev. Sci. Instr.*, **22**, 401, 1951.
5. R. G. Smith, *Rev. Sci. Instr.*, **22**, 166, 1951.
6. G. G. Kelley, *Rev. Sci. Instr.*, **21**, 71, 1950.
7. H. F. Moody and G. J. R. McLusky, *Electronic Eng.*, **24**, 287, 1952.
8. H. A. Prime and P. Ravenhill, *Rev. Sci. Instr.*, **27**, 192, 1950.

ПОЛЯРНЫЙ ОСЦИЛЛОСКОП С ЖДУЩЕЙ РАЗВЕРТКОЙ
ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПРОМЕЖУТКОВ ВРЕМЕНИ ПОРЯДКА 10^{-9} СЕК.

Ш. ДЕШИ и Ж. НАРАИ

Резюме

В этой статье описывается осциллокопический метод измерения не обязательно периодически измеряющихся сигналов с длительностью 10^{-9} сек. Этот метод может быть применен для определения запаздывания двух или больше сигналов, запаздывающие относительно друг друга. Необходимо, что амплитуда измеряемого сигнала была по крайней мере 30 В (при длительности порядка 10^{-8} сек.). Прибором, который был сконструирован нами, могут быть рассмотрены сигналы, имеющие частоту повторения не меньше 10.



Die Quantentheorie der Elektromagnetischen Strahlung in Dielektrika*

Von
K. NAGY

INSTITUT FÜR PHYSIK DER ROLAND-EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von K. F. Novobátzky. — Eingegangen: 10. I. 1955)

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Quantentheorie der elektromagnetischen Strahlung in Dielektrika. Im ersten Teil werden die Eigenwerte der Energie und des Impulses des elektromagnetischen Feldes in einem Koordinatensystem bestimmt, in dem sich das Dielektrikum mit der Geschwindigkeit v längs der x -Achse fortbewegt. Die klassischen Ausdrücke der Feldenergie- und Feldimpulsdichte wurden den entsprechenden Elementen des Abrahamischen symmetrischen Energie-Impuls-Tensors entnommen. Zur Beschreibung der dynamischen Eigenschaften der Strahlung ist nicht der Energie-Impuls-Tensor des Feldes, sondern die ständige Wechselwirkung von Dielektrikum und feld berücksichtigende sog. Strahlungs-Energie-Impuls-Tensor heranzuziehen. Im zweiten Teil der Arbeit werden die Eigenwerte der Energie und des Impulses der elektromagnetischen Strahlung gleichfalls in dem beweglichen Koordinatensystem bestimmt. Nach Quantelung der Energie und des Impulses der Strahlung wird auch die Abhängigkeit der Operatoren von der Zeit angegeben. Danach folgt eine Beschreibung der Transformationseigenschaften der Energie und des Impulses des Photons. Die Energie des Photons beträgt in bewegten Dielektrika im allgemeinen nicht $h\nu$. Die Ruhenergie und Ruhmasse sind von Null verschiedene, endliche, positive Werte.

§ 1. Einleitung

Nach der Quantenelektrodynamik sind die Energie und der Impuls der elektromagnetischen Strahlung im Vakuum dem ganzzahligen Mehrfachen der Quanten $\hbar\omega_k$, bzw. $\hbar\mathbf{k}$ gleich. (Hier bedeutet \mathbf{k} den Wellenzahlvektor der k -ten partiellen Welle und ω_k ihre Frequenz.) Da gleich viel Energie- wie Impulsquanten vorhanden sind, die sich analog der Energie und dem Impuls von Korpuskeln wie Vierervektoren transformieren lassen, kann diesen Quanten ein teilchenartiger Teilchencharakter zugesprochen werden. Ein solches Lichtquant wird Photon genannt. Das gewöhnliche Korpuskelbild lässt sich aber nicht vollständig auf das Photon übertragen. So ist das Photon nicht auf irgendeinen Punkt des Raumes lokalisiert. Ein Ausdruck wie «Ort des Photons» hat keinen physikalischen Sinn [1].

Wesentlich komplizierter gestaltet sich die Lage, wenn die Strahlung durch ein durchsichtiges Medium hindurchgeht. Die Strahlung polarisiert nämlich ständig die das Dielektrikum bildenden Moleküle und Atome, sie übt auf das Medium eine Kraft aus und überträgt auf sie unter hierfür geeigneten

* Eingereicht als Kandidatendissertation am 22. Juni 1954.

Verhältnissen auch Energie und Impuls. Die durch das Feld in Bewegung gebrachten Ladungen im Inneren der Moleküle absorbieren ständig Strahlung und emittieren auch selber Strahlung. Es erscheint demnach fraglich, ob man unter solchen Verhältnissen von Lichtquanten als von mehr oder weniger ständig gebildeten sprechen kann.

Mit der Quantentheorie der elektromagnetischen Strahlung von Dielektrika befassten sich als erste *J. M. Jauch* und *K. M. Watson* [2] im Jahre 1947. In ihrer Arbeit nahmen sie den klassischen Ausdruck der Energiedichte des Feldes aus dem kanonischen Energie-Impuls-Tensor. *K. F. Novobátzky* [3] wies nach, dass sich die Elemente der vierten Spalte des kanonischen Energie-Impuls-Tensors von den entsprechenden Elementen des Minkowskischen Energie-Impuls-Tensors in einer raumartigen Divergenz unterscheiden, die bei einer auf den ganzen Raum ausgedehnten Integration verschwindet. Aus diesem Grunde liefern beide Tensoren für die Energie und den Impuls des Feldes das gleiche Ergebnis. *Jauch* und *Watson* quantelten also das elektromagnetische Feld im wesentlichen bei Zugrundelegung des Minkowskischen Energie-Impuls-Tensors. Ihre Ergebnisse zeitigten mehrere sonderbare Konsequenzen. Nämlich: die Energie des Photons wird in jenem Falle, wo sich das Dielektrikum schneller als $\frac{c}{n}$, also mit einer grösseren Geschwindigkeit als die Phasengeschwindigkeit des Lichtes in Dielektrika fortbewegt, negativ. Aus ihren Ergebnissen gelangt man zu einem imaginären Wert für die Ruhmasse des Photons. Ferner: in dem sich zusammen mit dem Photon bewegendem Koordinatensystem ist der Impuls des Photons ein von Null verschiedener Wert, während seine Energie Null beträgt. Auf Grund dieses Ergebnisses würde das Photon über keinerlei Teilcheneigenschaft verfügen. In der neuesten Ausgabe seines bekannten Buches bemerkt hierzu *Laue* [4], dass sich die «Lichtquantenvorstellung» bloss auf das Vakuum beschränkt. Nun stelle man sich aber folgendes vor: eine aus dem Vakuum einfallende Strahlung geht durch eine Glasplatte hindurch und tritt dann wieder in das Vakuum ein. Im allgemeinen sei angenommen, dass sich die Energie des Lichtstrahles vor dem Eindringen in die Glasplatte und nach dem Austritt aus ihr aus Quanten einer gewissen Grösse zusammensetzt. Es liesse sich nur schwer vorstellen, dass diese Quanten im Laufe der Durchdringung der die Energie nur undeutend absorbierenden, durchsichtigen Glasplatte nicht vorhanden sind.

Das Ziel der vorliegenden Abhandlung ist nun nachzuweisen, dass auch durch durchsichtige Medien hindurchgehende Strahlung eine Quantenstruktur aufweist, und dass diese Photonen einen Teilchencharakter haben, obwohl sich infolge der ständigen Wechselwirkung zwischen dem elektromagnetischen Feld und dem polarisierten Medium von den Photonen der das Vakuum durchdringenden elektromagnetischen Strahlung bis zu einem gewissen Grade unterscheiden.

§ 2. Die Grundgleichungen der Elektrodynamik bewegter Dielektrika

Die das sog. reine Strahlungsfeld — also ohne Ladungen und Ströme — beschreibenden Maxwell'schen Gleichungen lauten:

$$\frac{\partial G_{ik}}{\partial x_k} = 0, \quad (1a)$$

$$\frac{\partial F_{ik}}{\partial x_l} + \frac{\partial F_{kl}}{\partial x_i} + \frac{\partial F_{li}}{\partial x_k} = 0, \quad (1b)$$

wo F_{ik} und G_{ik} zwei antisymmetrische Tensoren sind, die mit den Feldstärken folgenden Zusammenhang stehen:

$$F_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & B_z & -B_y & -iE_x \\ -B_z & 0 & B_x & -iE_y \\ B_y & -B_x & 0 & -iE_z \\ iE_x & iE_y & iE_z & 0 \end{pmatrix}; \quad G_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & H_z & -H_y & -iD_x \\ -H_z & 0 & H_x & -iD_y \\ H_y & -H_x & 0 & -iD_z \\ iD_x & iD_y & iD_z & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Die Gleichung (1b) wird befriedigt, wenn F_{ik} die Rotation eines Vierervektors ist:

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k}. \quad (3)$$

wo φ_i das Viererpotential. Zu den obigen Gleichungen gehören noch die materiellen Gleichungen, deren kovariante Form für isotrope Dielektrika [3] folgendermaßen geschrieben wird:

$$G_{ik} = \frac{1}{\mu} \{ F_{ik} + \kappa (u_i F_k - u_k F_i) \}. \quad (4)$$

hier sind $\kappa = \varepsilon\mu - 1$, $u_i = \frac{1}{c} \frac{dx_i}{d\tau}$ die Vierergeschwindigkeit des Dielektrikums und F_i der aus dem Tensor F_{ik} und der Vierergeschwindigkeit u_i gebildete Vierervektor, also:

$$F_i = F_{ir} u_r. \quad (5)$$

Es ist leicht einzusehen, dass diese Gleichungen in einem an das Dielektrikum festigten Koordinatensystem ($u_1 = u_2 = u_3 = 0$; $u_4 = i$) die bekannten materiellen Gleichungen $\mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H}$ ergeben.

Im weiteren kommt der Tatsache eine grosse Bedeutung zu, dass die obigen Feldgleichungen vom Variationsprinzip hergeleitet werden können. Das Lagrange-Dichte [3] lautet :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2\mu} \left\{ \frac{1}{2} F_{ik} F_{ik} - \kappa F_r F_r \right\}.$$

In Kenntniss der Lagrange-Funktion erhält man den die dynamischen Eigenschaften des Feldes enthaltenden Energie-Impuls-Tensor durch Variation nach dem metrischen Tensor :

$$T_{ik} = 2 \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial g^{ik}} - g_{ik} \mathcal{L}.$$

Dieses Variationsprinzip führt eindeutig zum Abrahamschen Energie-Impuls-Tensor [3] :

$$T_{ik} = F_{ir} G_{kr} - \frac{\delta_{ik}}{4} F_{rs} G_{rs} - \frac{\kappa}{\mu} (F_{is} F_s - F_s F_s u_i) u_k.$$

In der Elektrodynamik der bewegten Körper ist auch noch ein anderer von *Minkowski* stammender Energie-Impuls-Tensor gebräuchlich. Der Minkowskische Tensor ist nicht symmetrisch, er vermag deshalb den die Trägheit der Energie ausdrückenden Planckschen Zusammenhang

$$g = \frac{\mathfrak{S}}{c^2}$$

nicht zu befriedigen. Hier bezeichnet g den Impuls und \mathfrak{S} die Energiestromdichte. Da das Gesetz der Trägheit der Energie für alle Arten von Energie, so auch für die elektromagnetische Energie als allgemein gültig betrachtet werden soll, kann lediglich der Abrahamsche Tensor als Energie-Impuls-Tensor des Feldes anerkannt werden.

Zieht man in Betracht, dass sich die erwähnten sonderbaren Ergebnisse von *Jauch* und *Watson* bei Zugrundelegung des Minkowskischen Tensors ergaben, so stellt sich füglich die Frage, was über die Photonen im Dielektrikum auszusagen ist, wenn man vom Abrahamschen Tensor als Grundlage ausgeht. Gibt es auch im Dielektrikum Photonen, und wenn ja, was sind ihre Eigenschaften?

§ 3. Die Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes

A) Die Quantelung der Energie des elektromagnetischen Feldes

Es sei ein Bezugssystem angenommen, in dem sich das Dielektrikum mit der Geschwindigkeit v längs der x -Achse fortbewegt. In diesem Koordinaten-

tem ergibt sich aus der Energiedichte des Feldes (8) bei Berücksichtigung in Gleichung (2) :

$$u = \frac{1}{2} (\mathfrak{D}\mathfrak{E} + \mathfrak{B}\mathfrak{H}) + \frac{v}{c(1-\beta^2)} [\mathfrak{E} \times \mathfrak{H} - \mathfrak{D} \times \mathfrak{B}]. \quad (10)$$

er bedeutet β den Quotienten $\frac{v}{c}$. Kanonische Grundgrößen sind die elektromagnetischen Potentiale A_i . Die zu ihr kanonisch konjugierten Impulse werden mit Hilfe der Lagrange-Funktion gedeutet :

$$P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{A}_i}. \quad (11)$$

berücksichtigt man die in Gleichung (6) angegebene Form der Lagrange-Funktion

$$P_i = \frac{i}{c} G_{4i}, \quad (12)$$

ist aus Gleichung (2) ersichtlich, dass $P_0 = 0$. Der Vektor mit den Komponenten P_1, P_2, P_3 soll mit \mathfrak{P} bezeichnet werden. Die zu den Potentialen kanonisch konjugierten Größen stehen also mit den entsprechenden Komponenten des Vektors \mathfrak{D} und die Potentiale mit denen des Vektors \mathfrak{B} in Beziehung. Da in der Quantentheorie die Operatoren der zueinander kanonisch konjugierten Größen bekannt sind, werden die Vektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{H} in der obigen Gleichung der Feldenergie und des Feldimpulses durch die Vektoren \mathfrak{D} bzw. \mathfrak{B} ausgedrückt. Aus (4) ergibt sich bei Berücksichtigung von Gleichung (2) :

$$\mathfrak{E} = \frac{\beta^2 - 1}{1 - \beta^2 + \kappa} \left\{ -\mu \mathfrak{D} - \frac{\kappa \mu (\mathfrak{D}v)}{c^2(1+\kappa)(1-\beta^2)} v + \frac{\kappa}{c(1-\beta^2)} (v \times \mathfrak{B}) \right\}, \quad (13)$$

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{\mu} \left\{ \mathfrak{B} + \frac{\kappa}{c^2(1-\beta^2+\kappa)} [v \times (v \times \mathfrak{B}) - \mu c (\mathfrak{D} \times v)] \right\}. \quad (14)$$

Setzt man diese Ausdrücke in Gleichung (10) ein, so erhält man für die Feldenergiedichte :

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2} (\mathfrak{E}\mathfrak{D} + \mathfrak{B}\mathfrak{H}) + \frac{v}{c(1-\beta^2)} [\mathfrak{E} \times \mathfrak{H} - \mathfrak{D} \times \mathfrak{B}] = \\ &= \frac{1}{2(1-\beta^2+\kappa)^2} \left\{ \frac{\mu}{1+\kappa} [(1-\beta^2+\kappa)^2 + \kappa\beta^2(1+\beta^2+\kappa)] \mathfrak{D}^2 - \right. \\ &\quad - \frac{\kappa\mu}{c^2(1+\kappa)} (1+\beta^2+\kappa) (\mathfrak{D}v)^2 + 4\kappa \frac{\beta^2}{c} (\mathfrak{D}, v \times \mathfrak{B}) - \\ &\quad \left. - \frac{\kappa}{\mu c^2} (1+\beta^2+\kappa) (\mathfrak{B}, v \times (v \times \mathfrak{B})) + \frac{(1-\beta^2+\kappa)^2}{\mu} \mathfrak{B}^2 \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Die Energie des Feldes ist, wenn man \mathfrak{A} anstelle von \mathfrak{B} und $-c\mathfrak{B}$ anstelle von \mathfrak{D} setzt :

$$\begin{aligned}
 E = \int u dV = & \frac{1}{2(1 - \beta^2 + \kappa^2)^2} \left\{ \frac{\mu c^2}{1 + \kappa} [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa)] \mathfrak{B}^2 \right. \\
 & - \frac{\kappa \mu}{1 + \kappa} (1 + \beta^2 + \kappa) (\mathfrak{B} \mathfrak{v})^2 - 4 \kappa \beta^2 (\mathfrak{B}, \mathfrak{v} \times \text{rot } \mathfrak{A}) - \\
 & - \frac{\kappa}{\mu c^2} (1 + \beta^2 + \kappa) (\text{rot } \mathfrak{A}, \mathfrak{v} \times (\mathfrak{v} \times \text{rot } \mathfrak{A})) + \\
 & \left. + \frac{(1 - \beta^2 + \kappa)^2}{\mu} (\text{rot } \mathfrak{A}, \text{rot } \mathfrak{A}) \right\} dV .
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

In der vorliegenden Abhandlung werden die möglichen Werte der Energie und des Impulses des Feldes gesucht. Die Quantentheorie identifiziert diese mit den Eigenwerten der entsprechenden Operatoren. Die Aufgabe besteht nun darin, die Operatoren dieser Grössen und dann die Eigenwerte der gefundenen Operatoren zu bestimmen. Die Operatoren der kanonisch konjugierten Grössen haben die Heisenbergschen Vertauschungsrelationen zu befriedigen :

$$[P_n(\mathfrak{r}, t), A_m(\mathfrak{r}', t)] = \frac{\hbar}{i} \delta_{nm} \delta(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}') ,$$

$$[P_n(\mathfrak{r}, t), P_m(\mathfrak{r}', t)] = [A_n(\mathfrak{r}, t), A_m(\mathfrak{r}', t)] = 0, \quad (n, m = 1, 2, 3, 0).$$

Hier bezeichnet A_0 das skalare Potential und P_0 den dazu kanonisch konjugierten Impuls. Die Operatoren $A_n(\mathfrak{r}, t)$ und $P_m(\mathfrak{r}, t)$ sind Funktionen des Ortes und der Zeit. Anstatt dieser können von dem Ort unabhängige Operatoren in der Weise eingeführt werden, dass man sie nach einem orthogonalen Funktionensystem in eine Reihe entwickelt. Zu diesem Zweck wird angenommen, dass sich der ganze uns interessierende Teil des elektromagnetischen Feldes in einem Würfel von der Kantenlänge L befindet und dass die Feldgrössen an den entgegengesetzten Wänden des Würfels denselben Wert annehmen. Die Abmessung des Würfels kann nach Belieben gewählt werden, da dies keinen Einfluss auf unsere Ergebnisse hat. Die elektromagnetischen Potentiale und die zu ihnen kanonisch konjugierten Grössen werden nun in diesem Würfel in eine Fourier-Reihe entwickelt :

$$A_j(\mathfrak{r}, t) = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_k q_{jk} e^{i\mathfrak{r} \cdot \mathbf{k}}$$

$$P_l(\mathfrak{r}, t) = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_k p_{lk} e^{-i\mathfrak{r} \cdot \mathbf{k}} \quad (j, l = 1, 2, 3, 0).$$

er ist \mathfrak{k} der Wellenzahlvektor, dessen Absolutwert $|\mathfrak{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$ beträgt. Die rechtwinkligen Komponenten von \mathfrak{k} können das Mehrfache des ganzzahligen Ausdrucks $\frac{2\pi}{L}$ ausmachen. Die Summierung ist über \mathfrak{k} nach Richtung und Grösse auszudehnen. q_{jk} und p_{lk} sind Operatoren, die die Vertauschungsrelationen

$$[p_{lr}, q_{js}] = \frac{\hbar}{i} \delta_{lj} \delta_{rs}, \quad (19)$$

$$[p_{lr}, p_{js}] = [q_{lr}, q_{js}] = 0$$

erfüllen. Die Grössen p_{1k}, p_{2k}, p_{3k} seien als die Komponenten eines Vektors \mathfrak{p}_k und die Grössen q_{1k}, q_{2k}, q_{3k} als die eines Vektors \mathfrak{q}_k angesehen. Setzt man die Ausdrücke (18) in die Gleichung (16) ein, so erhält man für den Energieoperator des elektromagnetischen Feldes:

$$\begin{aligned} E = & \frac{1}{2(1 - \beta^2 + \kappa)^2} \sum_k \left\{ \frac{\mu c^2}{1 + \kappa} [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa)] (\mathfrak{p}_k \mathfrak{p}_{-k}) - \right. \\ & - \frac{\kappa \mu}{1 + \kappa} (1 + \beta^2 + \kappa) (\mathfrak{p}_k \mathfrak{v}) (\mathfrak{p}_{-k} \mathfrak{v}) - 4i\kappa \beta^2 (\mathfrak{p}_k \mathfrak{v} \times (\mathfrak{k} \times \mathfrak{q}_k)) - \\ & - \frac{\kappa}{\mu c^2} (1 + \beta^2 + \kappa) (\mathfrak{k} \times \mathfrak{q}_k, \mathfrak{v} \times (\mathfrak{v} \times (\mathfrak{k} \times \mathfrak{q}_{-k}))) + \\ & \left. + \frac{(1 - \beta^2 + \kappa)^2}{\mu} (\mathfrak{k} \times \mathfrak{q}_k, \mathfrak{k} \times \mathfrak{q}_{-k}) \right\}. \end{aligned} \quad (20)$$

Bei der Quantelung wurde das von *Novobátzky* angegebene Verfahren angewandt.* Dieses weist gegenüber den anderen Verfahren den Vorteil auf, dass die keinen physikalischen Sinn besitzende Lorentzsche Bedingung nicht enthält. Das Wesen dieses Verfahrens ist folgendes: die zum skalaren Potential kanonisch konjugierte Grösse P_0 ergibt sich formell zu Null, doch wird sie trotzdem nicht als Nulloperator angesehen, sondern es wird angenommen, dass das elektromagnetische Feld von Zustandsfunktionen beschrieben wird, für die die Gleichungen

$$P_0 \psi = 0 \quad (21)$$

und

$$(\text{div } \mathfrak{P}) \psi = 0 \quad (22)$$

* Dieses Verfahren wurde von *Novobátzky* nicht veröffentlicht; es sei ihm auch hier die Überlassung seiner Ergebnisse bestens gedankt.

gelten. Die letztere Gleichung ist eine Folge der Feldgleichungen. Diese Gleichung ermöglicht es, zwei anstatt vier kanonische Impulse einzuführen und dem zweiten Polarisationzustand entsprechend mit zwei unabhängigen Feldgrößen zu arbeiten.

Wird die Gleichung (21) in eine Fourier-Reihe entwickelt, so gelangt man zu :

$$\frac{1}{L^{3/2}} \sum_k e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} p_{0k} \psi = 0. \quad (22)$$

Dies hat für jeden Wert von \mathbf{r} Gültigkeit, wenn

$$p_{0k} \psi = 0 \quad \text{für jedes } k. \quad (23)$$

p_{0k} ist der zu q_{0k} kanonisch konjugierte Impuls. Stellt man nach der Methode von *Schrödinger* die kanonischen Operatoren mit den Operatoren q_{jk} und $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_{jk}}$ dar, so ergibt sich aus Gleichung (24)

$$\frac{\partial \psi}{\partial q_{0k}} = 0 \quad \text{für jedes } k, \quad (24)$$

d. h. ψ ist unabhängig von q_{0k} .

Wird nun die Gleichung (22) in eine Fourier-Reihe entwickelt, erhält man :

$$\frac{1}{L^{3/2}} \sum_k e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} i (k_1 p_{1k} + k_2 p_{2k} + k_3 p_{3k}) \psi = 0. \quad (25)$$

Dies wird dann für jeden Wert von \mathbf{r} erfüllt, wenn

$$(k_1 p_{1k} + k_2 p_{2k} + k_3 p_{3k}) \psi = 0 \quad \text{für jedes } k. \quad (26)$$

Hieraus gelangt man nach Substitution der Operatoren $p_{ik} \sim \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_{ik}}$ und nach Multiplikation mit i/\hbar zu

$$k_1 \frac{\partial \psi}{\partial q_{1k}} + k_2 \frac{\partial \psi}{\partial q_{2k}} + k_3 \frac{\partial \psi}{\partial q_{3k}} = 0. \quad (27)$$

Die zur Erfüllung dieser Bedingungen notwendigen Funktionen von ψ lassen sich auf die folgende Weise herleiten : es seien zwei Vektoren von der Größe eins eingeführt, die senkrecht zu \mathbf{k} stehen :

$$e_k^a = \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{v}}{|\mathbf{k} \times \mathbf{v}|}; \quad e_k^b = \frac{\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{v})}{|\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{v})|. \quad (28)$$

sei ferner :

$$\begin{aligned} Q_k^a &= (e_k^a, q_k) = e_{1k}^a q_{1k} + e_{2k}^a q_{2k} + e_{3k}^a q_{3k}, \\ Q_k^b &= (e_k^b, q_k) = e_{1k}^b q_{1k} + e_{2k}^b q_{2k} + e_{3k}^b q_{3k}, \\ Q_k^0 &= \left(\frac{\mathfrak{k}}{|k|}, q_k \right) = \frac{k_1}{|k|} q_{1k} + \frac{k_2}{|k|} q_{2k} + \frac{k_3}{|k|} q_{3k}. \end{aligned} \quad (30)$$

sei weiterhin angenommen, dass die das elektromagnetische Feld beschreibende Zustandsfunktion nur durch Q_k^a und Q_k^b von q_{jk} abhängt. In diesem Falle werden, wie man sich davon leicht überzeugen kann, die obigen Bedingungen erfüllt.

Ähnlich wie in Gl. (30) sollen jetzt zwei neue Grössen eingeführt werden :

$$\begin{aligned} P_k^a &= (e_k^a, p_k) = e_{1k}^a p_{1k} + e_{2k}^a p_{2k} + e_{3k}^a p_{3k}, \\ P_k^b &= (e_k^b, p_k) = e_{1k}^b p_{1k} + e_{2k}^b p_{2k} + e_{3k}^b p_{3k}. \end{aligned} \quad (31)$$

aus den Ausdrücken (30) und (31) ergeben sich folgende inverse Formeln :

$$\begin{aligned} q_k &= Q_k^a e_k^a + Q_k^b e_k^b + Q_k^0 \frac{\mathfrak{k}}{|k|}, \\ p_k &= P_k^a e_k^a + P_k^b e_k^b. \end{aligned} \quad (32)$$

und Q_k^a sind zueinander kanonisch konjugierte Grössen. Zwischen ihnen stehen die folgenden Vertauschungsrelationen :

$$[P_k^a, Q_l^a] = [P_k^b, Q_l^b] = \frac{\hbar}{i} \delta_{kl}. \quad (33)$$

Alle übrigen Operatorpaare kommutieren.

Auf Grund des Vorstehenden darf man bei Berücksichtigung von Gleichung (27) behaupten, dass der Energieoperator E in allen Fällen, wo er für das elektromagnetische Feld beschreibende Zustandsfunktionen angewandt wird, durch folgenden Operator ersetzt werden kann :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2(1 - \beta^2 + \kappa)^2} \sum_k \left\{ \frac{\mu c^2}{1 + \kappa} [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa)] (p_k p_{-k}) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\kappa \mu}{1 + \kappa} (1 + \beta^2 + \kappa) (p_k v) (p_{-k} v) + 4\kappa i \beta^2 (p_k q_k) (v \mathfrak{k}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\kappa}{\mu c^2} (1 + \beta^2 + \kappa) (v \times (\mathfrak{k} \times q_k), v \times (\mathfrak{k} \times q_{-k})) + \frac{(1 - \beta^2 + \kappa)^2}{\mu} (\mathfrak{k} \times q_k, \mathfrak{k} \times q_{-k}) \right\}. \end{aligned} \quad (34)$$

Bei Berücksichtigung von Gleichung (32) ergibt sich :

$$(p_k v) = -P_k^b v |\sin \alpha_k|,$$

wo α_k den von \mathfrak{f} und v eingeschlossenen Winkel bezeichnet.

$$\begin{aligned} (p_{-k} v) &= -P_{-k}^b v |\sin \alpha_k|, \\ (\mathfrak{f} \times q_k, \mathfrak{f} \times q_{-k}) &= -k^2 (Q_k^a Q_{-k}^a - Q_k^b Q_{-k}^b), \\ (v \times (\mathfrak{f} \times q_k), v \times (\mathfrak{f} \times q_{-k})) &= -k^2 v^2 (Q_k^a Q_{-k}^a \cos^2 \alpha_k - Q_k^b Q_{-k}^b), \\ (p_k q_k) &= P_k^a Q_k^a + P_k^b Q_k^b. \end{aligned} \quad (33)$$

Setzt man diese Gleichungen in den Ausdruck (34) des Feldenergieoperators ein so erhält man :

$$\begin{aligned} E = & \frac{1}{2(1 - \beta^2 + \kappa)^2} \sum_k \left\{ -\frac{\mu c^2}{1 + \kappa} [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa)] P_k^a P_{-k}^a - \right. \\ & + \frac{\mu c^2}{1 + \kappa} [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa) \cos^2 \alpha_k] P_k^b P_{-k}^b - \\ & - \frac{k^2}{\mu} [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa) \cos^2 \alpha_k] Q_k^a Q_{-k}^a + \\ & + \frac{k^2}{\mu} [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa)] Q_k^b Q_{-k}^b + \\ & \left. + 4\kappa \beta^2 i k v \cos \alpha_k (P_k^a Q_k^a + P_k^b Q_k^b) \right\}. \end{aligned} \quad (34)$$

Die Eigenwerte dieses Ausdruckes sollen nun bestimmt werden. Zu diesem Zwecke werden anstelle der Operatoren P_k und Q_k neue Operatoren eingeführt mit deren Hilfe E diagonalisiert werden kann.

$$\begin{aligned} Q_k^a &= \sqrt{\frac{\hbar c}{2k}} \delta_k (A_k - A_{-k}^*); \quad P_k^a = \sqrt{\frac{\hbar k}{2c}} \frac{i}{\delta_k} (A_k^* + A_{-k}), \\ Q_k^b &= \sqrt{\frac{\hbar c}{2k}} \gamma_k (B_k + B_{-k}^*); \quad P_k^b = \sqrt{\frac{\hbar k}{2c}} \frac{i}{\gamma_k} (B_k^* - B_{-k}). \end{aligned} \quad (35)$$

A_k^* bedeutet die Adjungierte zum Operator A_k und B_k^* die zum Operator B_k . δ_k und γ_k sind später zu bestimmende Konstanten. Die Operatoren A_k und B_k befriedigen die folgenden Vertauschungsrelationen :

$$[A_k, A_l^*] = [B_k, B_l^*] = \delta_{kl}. \quad (36)$$

entliche anderen Kommutatoren sind gleich Null. Mit der Wahl

$$\delta_k = \left\{ \frac{\mu^2 [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa)]}{(1 + \kappa) [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa) \cos^2 \alpha_k]} \right\}^{1/4}, \quad (39)$$

$$\gamma_k = \left\{ \frac{\mu^2 [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa) \cos \alpha_k]}{(1 + \kappa) [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa)]} \right\}^{1/4} \quad (40)$$

st sich der Energieoperator des Feldes in der nachstehenden Form schreiben:

$$E = \sum_k \varepsilon_k (A_k^* A_k + B_k^* B_k + 1), \quad (41a)$$

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar k c}{(1 - \beta^2 + \kappa)^2 \sqrt{1 + \kappa}} \left\{ -2 \kappa \sqrt{1 + \kappa} \beta^3 \cos \alpha_k + \right. \\ \left. + \sqrt{[(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa)] [(1 - \beta^2 + \kappa)^2 + \kappa \beta^2 (1 + \beta^2 + \kappa) \cos^2 \alpha_k]} \right\}. \quad (42)$$

t der Bezeichnung $A_k^* A_k = N_k^a$ und $B_k^* B_k = N_k^b$ gelangt man zu

$$E = \sum_k \varepsilon_k (N_k^a + N_k^b + 1). \quad (41b)$$

Die Eigenwerte der Operatoren N_k^a und N_k^b sind nichtnegative, ganze Zahlen. Die Operatoren A_k , B_k , A_k^* , B_k^* sind die Operatoren der Quantenabsorption bzw. der Quantenemission.

Die Energie des Feldes setzt sich also aus Energiequanten von der Größe ε_k zusammen.

B) Die Quantelung des Impulses des elektromagnetischen Feldes

Die Impulsdichte des elektromagnetischen Feldes in Dielektrika ist:

$$\mathbf{g} = \frac{1}{c} (\mathfrak{E} \times \mathfrak{H}) + \frac{\mathfrak{v}}{c^3 (1 - \beta^2)} [\mathfrak{v} (\mathfrak{E} \times \mathfrak{H}) - \mathfrak{v} (\mathfrak{D} \times \mathfrak{B})]. \quad (43)$$

Der Impuls des Feldes ist dem auf das ganze Feld ausgedehnten Raumintegral gleich. Bei Berücksichtigung der Zusammenhänge (12), (13), (14) und $\mathfrak{B} = \text{rot } \mathfrak{A}$ kann dies in der folgenden Form geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{G} = \int g dV = & - \frac{1}{\mu c^4 (1 - \beta^2 + \kappa)^2} \int \left\{ \mu c^4 (1 - \beta^2 + \kappa) (1 - \beta^2) (\mathfrak{P} \times \text{rot } \mathfrak{U}) \right. \\
 & + \kappa c^2 (1 - \beta^2 + \kappa) (\mathfrak{v} \times \text{rot } \mathfrak{U}) \times \text{rot } \mathfrak{U} + \\
 & + 2\kappa\mu c^2 \mathfrak{v} (\mathfrak{P}, \mathfrak{v} \times \text{rot } \mathfrak{U}) + \kappa \mathfrak{v} (\text{rot } \mathfrak{U}, \mathfrak{v} \times (\mathfrak{v} \times \text{rot } \mathfrak{U})) + \\
 & + \kappa\mu^2 c^4 (1 - \beta^2) (\mathfrak{P} \times (\mathfrak{P} \times \mathfrak{v})) + \frac{\kappa^2 \mu^2 c^2 (\mathfrak{P} \mathfrak{v})}{1 + \kappa} (\mathfrak{v} \times (\mathfrak{P} \times \mathfrak{v})) + \\
 & \left. + \kappa\mu^2 c^2 \mathfrak{v} (\mathfrak{P} \mathfrak{v})^2 - \kappa\mu^2 c^2 v^2 \mathfrak{v} \mathfrak{P}^2 \right\} dV.
 \end{aligned} \quad (4)$$

Setzt man die Formel (18) ein, die die in eine Fourier-Reihe entwickelte elektromagnetischen Potentiale ausdrückt, so erhält man nach Durchführung der möglichen Zusammenziehungen

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{G} = & - \frac{1}{\mu c^4 (1 - \beta^2 + \kappa)^2} \sum_k \left\{ i\mu c^4 (1 - \beta^2 + \kappa) (1 - \beta^2) (\mathfrak{p}_k \times (\mathfrak{f} \times \mathfrak{q}_k)) + \right. \\
 & + \kappa c^2 (1 - \beta^2 + \kappa) (\mathfrak{v} \times (\mathfrak{f} \times \mathfrak{q}_k)) \times (\mathfrak{f} \times \mathfrak{q}_{-k}) + \\
 & + 2i\kappa\mu c^2 \mathfrak{v} (\mathfrak{p}_k, \mathfrak{v} \times (\mathfrak{f} \times \mathfrak{q}_k)) + \kappa \mathfrak{v} (\mathfrak{f} \times \mathfrak{q}_k, \mathfrak{v} \times (\mathfrak{v} \times (\mathfrak{f} \times \mathfrak{q}_{-k}))) + \\
 & + \frac{\kappa\mu^2 c^4}{1 + \kappa} (1 - \beta^2 + \kappa) (\mathfrak{p}_k \mathfrak{v}) \mathfrak{p}_{-k} - \kappa\mu^2 c^4 \mathfrak{v} (\mathfrak{p}_k, \mathfrak{p}_{-k}) + \\
 & \left. + \frac{\kappa\mu^2 c^2}{1 + \kappa} (\mathfrak{p}_k \mathfrak{v}) (\mathfrak{p}_{-k} \mathfrak{v}) \mathfrak{v} \right\}.
 \end{aligned} \quad (4)$$

Es seien wieder die Operatoren P_k und Q_k auf Grund der Relationen (32) eingeführt. Der Operator des Feldimpulses lautet nun :

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{G} = & - \frac{1}{\mu c^4 (1 - \beta^2 + \kappa)^2} \sum_k \left\{ \kappa\mu^2 c^4 \mathfrak{v} P_k^a P_{-k}^a - \right. \\
 & - \frac{\kappa\mu^2 c^4}{1 + \kappa} \cos \alpha_k \left[\frac{\mathfrak{f}}{|k|} \mathfrak{v} (1 - \beta^2 + \kappa) + \mathfrak{v} \beta^2 \cos \alpha_k \right] P_k^b P_{-k}^b + \\
 & + \kappa k^2 c^2 \cos \alpha_k \left[\frac{\mathfrak{f}}{|k|} (1 - \beta^2 + \kappa) \mathfrak{v} + \mathfrak{v} \beta^2 \cos \alpha_k \right] Q_k^a Q_{-k}^a - \\
 & - \mathfrak{v} k^2 \kappa c^2 (1 + \kappa) Q_k^b Q_{-k}^b + i\mu c^2 [c^2 (1 - \beta^2 + \kappa) (1 - \beta^2) \mathfrak{f} - 2\kappa \mathfrak{v} k v \cos \alpha_k] \cdot \\
 & (P_k^a Q_k^a + P_k^b Q_k^b) + \frac{\kappa\mu^2 c^4}{1 + \kappa} (1 - \beta^2 + \kappa) \mathfrak{v} e_k^a |\sin \alpha_k| P_k^b P_{-k}^a - \\
 & \left. - \kappa c^2 (1 - \beta^2 + \kappa) k^2 \mathfrak{v} e_k^a |\sin \alpha_k| Q_k^b Q_{-k}^a \right\}.
 \end{aligned} \quad (4)$$

Dieser Operator lässt sich mit Hilfe der in Gleichung (37) vorkommenden Operatoren A_k , B_k , A_k^* , B_k^* im Gegensatz zum Energieoperator des Feld

ht diagonalisieren. Der Operator der Feldenergie und des Feldimpulses kann so nicht simultan auf eine Hauptachse transformiert werden. Ja nicht einmal die rechtwinkligen Komponenten des Feldimpulses besitzen simultane Eigenzustände. (In Kenntnis des Hamilton-Operators kann man auch die Abhängigkeit der Feldenergie und des Feldimpulses von der Zeit feststellen. Wie später gezeigt werden soll, sind die Energie und der Impuls des Feldes infolge der Wechselwirkung mit dem Medium zeitlich nicht konstant.) Es wird erwartet, dass sich der Energie- und Impulsoperator der elektromagnetischen Strahlung gleichzeitig diagonalisieren lassen und dass die Strahlungsenergie und der Strahlungsimpuls zeitlich konstant sind, d. h. nicht ihre Eigenzustände verlassen. Wie eben gezeigt wurde, weisen die Energie und der Impuls bei Berechnung aus dem Abrahamschen Energie-Impuls-Tensor nicht diese Eigenschaften auf. Gegen den Abrahamschen Tensor lässt sich ausserdem noch einwenden, dass die in ihm berechnete Strahlungsgeschwindigkeit

$$v^* = \frac{c}{u} \quad (47)$$

nicht mit der Teilchengeschwindigkeit identifiziert werden kann [6]. Dieser Einwand kann gegenüber dem Minkowskischen Tensor nicht erhoben werden, doch lässt sich dieser wegen der bereits erwähnten Gründe dennoch nicht zur Beschreibung der elektromagnetischen Strahlung verwenden.

Die auf den Operator der Energie und des Impulses des elektromagnetischen Feldes bezüglichen obenerwähnten Tatsachen bekräftigen die Auffassung, dass die dynamischen Eigenschaften der Strahlung in Dielektrika nicht vom Energie-Impuls-Tensor des Feldes beschrieben werden, sondern von einem die Wechselwirkung zwischen dem elektromagnetischen Feld und dem Dielektrikum berücksichtigenden sog. Strahlungs-Energie-Impuls-Tensor [7]. Genauer gesagt: der das elektromagnetische Feld beschreibende symmetrische Abrahamsche Tensor T_{ik} ist selbst bei Abwesenheit von Strömen und Ladungen nicht divergenzfrei. Das minus Einfache seiner Divergenz ergibt die Dichte der auf das Dielektrikum ausgeübten Kraft. So gelangt also die Wechselwirkung zwischen Kraftfeld und Dielektrikum auch in Form von makroskopischer Kraft zum Ausdruck. Der Energie-Impuls-Tensor $\mathcal{O}_{ik} = T_{ik} + t_{ik}$ des aus dem Feld und dem Dielektrikum bestehenden Systems ist natürlich divergenzfrei, weil das Feld und das Dielektrikum zusammen ein geschlossenes System bilden. (Hier bedeutet t_{ik} den Energie-Impuls-Tensor des Mediums.) Wenn ein elektromagnetisches Feld vorhanden ist, dann ist auch der Tensor t_{ik}^0 des Mediums divergenzfrei. Ist hingegen ein Feld vorhanden, so verändert sich der Energie-Impuls-Tensor des Dielektrikums infolge der Wechselwirkung wie folgt: $t_{ik} = t_{ik}^0 + t_{ik}^P$. Im Falle eines ruhenden Dielektrikums überträgt das Feld dem Medium keine Energie und keinen Impuls, sondern erregt in ihm bloss Spannungen, die die durch das Feld ausgeübte Kraft kom-

pensieren. Wenn sich das Dielektrikum aber bewegt, dann vermag die durch das Feld auf das Dielektrikum ausgeübte Kraft auch Arbeit zu verrichten, d. h. das Feld und das Dielektrikum können untereinander Energie und Impuls austauschen. In diesem Falle beträgt t_{4k}^P nicht mehr Null. Die Strahlungsenergie verteilt sich nämlich hier auf das Feld und das Dielektrikum. Deswegen werden die dynamischen Eigenschaften der Strahlung vom Tensor $S_{ik} = T_{ik} + t_{ik}^P$ beschrieben. Dieser Tensor ist divergenzfrei [8]. Der explizite Ausdruck von S_{ik} für den Fall eines ruhenden Mediums und von ebenen Wellen wurde von *Man* und *Györgyi* angegeben [7]. *Beck* bestimmte den Strahlungstensor vom Minkowskischen Tensor ausgehend [9].

§ 4. Die Quantentheorie der elektromagnetischen Strahlung. Photonen

A) Die Quantelung der Strahlungsenergie

Für den klassischen Ausdruck der Energie- und Impulsdichte, die als Grundlage bei der Quantelung der Strahlung dienen, seien hier die entsprechenden Elemente des Strahlungs-Energie-Impuls-Tensors

$$S_{ik} = T_{ik} + t_{ik}^P \quad (4)$$

benutzt. Die durch die Feldstärken ausgedrückte Form des Tensors t_{44}^P in jenem Koordinatensystem, in dem sich das Dielektrikum mit der Geschwindigkeit v längs der x -Achse fortbewegt, lautet [8]:

$$t_{44}^P = \frac{\kappa\beta^2}{(1+\kappa)(1-\beta^2)^2} \left\{ \frac{1+\beta^2}{2} (\mathfrak{D}\mathfrak{E} + \mathfrak{B}\mathfrak{H}) - \frac{v}{c} [\mathfrak{E} \times \mathfrak{H} + \mathfrak{D} \times \mathfrak{B}] - (D_x E_x + B_x H_x) \right\}. \quad (4)$$

Mit dem in § 3 beschriebenen Verfahren ergibt sich:

$$\begin{aligned} E^P &= - \int t_{44}^P dV = \frac{\kappa\beta^2}{2(1+\kappa)(1-\beta^2)(1-\beta^2+\kappa)^2} \sum_k \left\{ -\mu c^2 (1-\beta^2) \cdot \right. \\ & (1+\beta^2+\kappa) P_k^a P_{-k}^a - \frac{\mu c^2}{1+\kappa} [(1-\beta^2+\kappa)^2 + \cos^2 \alpha_k (\kappa\beta^2(1+\beta^2+\kappa) - \\ & - 2(1+\kappa)(1-\beta^2+\kappa))] P_k^b P_{-k}^b + \frac{k^2}{\mu} [(1-\beta^2+\kappa)^2 + \cos^2 \alpha_k (\kappa\beta^2(1+ \\ & + \beta^2+\kappa) - 2(1+\kappa)(1-\beta^2+\kappa))] Q_k^a Q_{-k}^a + \frac{k^2}{\mu} (1-\beta^2)(1+\kappa) \cdot \\ & \left. (1+\beta^2+\kappa) Q_k^b Q_{-k}^b + 4(1-\beta^2)(1+\kappa) i(v\mathfrak{f}) (P_k^a Q_k^a + P_k^b Q_k^b) \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

Im nachstehenden sollen nun die Eigenwerte des Operators der Gesamtenergie der elektromagnetischen Strahlung

$$E^s = E^e + E^p = - \int (T_{44} + t_{44}^p) dV \quad (51)$$

gesucht werden. Hierbei wird von einer gesonderten Bestimmung der Eigenwerte des Operators E^p abgesehen. [In Gleichung (51) bezeichnet E^e den im Zusammenhang (36) angegebenen Ausdruck des Energieoperators des Feldes.] Nach Durchführung der möglichen Zusammenziehungen erhält man:

$$E^s = \frac{1}{2} \sum_k \left\{ - \frac{\mu c^2}{1+k} P_k^a P_{-k}^a + \frac{\mu c^2}{1+\kappa} \left(1 + \frac{\kappa \beta^2 \sin^2 \alpha_k}{(1+\kappa)(1-\beta^2)} \right) P_k^b P_{-k}^b - \frac{k^2}{\mu} \left(1 + \frac{\kappa \beta^2 \sin^2 \alpha_k}{(1+\kappa)(1-\beta^2)} \right) Q_k^a Q_{-k}^a + \frac{k^2}{\mu} Q_k^b Q_{-k}^b \right\}. \quad (52)$$

Die möglichen Werte der vollständigen Strahlungsenergie sind den Eigenwerten dieses Operators gleich. Die Aufgabe lautet nun, diese zu bestimmen. Zu diesem Zwecke werden analog den Gleichungen (37) anstelle der Operatoren P_k und Q_k die Operatoren der Emission und der Absorption eingeführt, die E^s diagonalisieren.

$$Q_k^a = \sqrt{\frac{\hbar c}{2k}} \xi_k (a_k - a_{-k}^*); \quad P_k^a = \sqrt{\frac{\hbar k}{2c}} \frac{i}{\xi_k} (a_k^* + a_{-k}), \quad (53)$$

$$Q_k^b = \sqrt{\frac{\hbar c}{2k}} \eta_k (b_k + b_{-k}^*); \quad P_k^b = \sqrt{\frac{\hbar k}{2c}} \frac{i}{\eta_k} (b_k^* - b_{-k}).$$

ξ_k und η_k sind Konstanten. Die für die Operatoren a_k und b_k gültigen Vertauschungsrelationen lauten:

$$[a_k, a_l^*] = [b_k, b_l^*] = \delta_{kl}, \quad (54)$$

Während die übrigen Operatorpaare miteinander kommutieren. Durch die Wahl

$$\xi_k = \left[\frac{\mu^2 (1 - \beta^2)}{(1 + \kappa)(1 - \beta^2) + \kappa \beta^2 \sin^2 \alpha_k} \right]^{1/4}, \quad (55)$$

$$\eta_k = \left\{ \frac{\mu^2 [(1 + \kappa)(1 - \beta^2) + \kappa \beta^2 \sin^2 \alpha_k]}{(1 + \kappa)(1 - \beta^2)} \right\}^{1/4}$$

erhält man den Energieoperator

$$E^s = \sum_k \varepsilon_k^s (a_k^* a_k + b_k^* b_k + 1) \quad (56)$$

der Strahlung, wo

$$\varepsilon_k^s = \frac{\hbar k c}{(1 + \kappa) \sqrt{1 - \beta^2}} \sqrt{(1 + \kappa)(1 - \beta^2) + \kappa \beta^2 \sin^2 \alpha_k} \quad (57)$$

Die Eigenwerte der Operatoren $a_k^* a_k = n_k^a$ und $b_k^* b_k = n_k^b$ sind die nichtnegativen, ganzen Zahlen 0, 1, 2, 3, ... Die Gesamtenergie der elektromagnetischen Strahlung ist also die Summe der Energiequanten ε_k^s .

B) Die Quantelung des Strahlungsimpulses

Die Komponenten des Strahlungsimpulses sind:

$$G_r^s = \frac{1}{ic} \int S_{r4} dV = \frac{1}{ic} \int (T_{r4} + t_{r4}^P) dV. \quad (58)$$

($r = 1, 2, 3$)

Zuerst sei die x -Komponente des Impulses betrachtet:

$$G_x^s = G_x^e + G_x^P. \quad (59)$$

Hier ist

$$G_x^e = \frac{1}{ic} \int T_{14} dV; \quad G_x^P = \frac{1}{ic} \int t_{14}^P dV. \quad (60)$$

Die durch die Feldstärken ausgedrückte Form des Tensors t_{14}^P lautet [8]:

$$t_{14}^P = - \frac{i\kappa\beta}{(1 + \kappa)(1 - \beta^2)^2} \left\{ \frac{1 + \beta^2}{2} (\mathfrak{D}\mathfrak{E} + \mathfrak{B}\mathfrak{H}) - \right. \\ \left. - \frac{\mathfrak{v}}{c} (\mathfrak{E} \times \mathfrak{H} + \mathfrak{D} \times \mathfrak{B}) - (D_x E_x + B_x H_x) \right\}. \quad (61)$$

Mit dem in § 3 beschriebenen Verfahren erhält man für den Operator der x -Komponente des Strahlungsimpulses:

$$G_x^s = G_x^e + G_x^p = \frac{\kappa v}{2c^2(1-\beta^2+\kappa)} \sum_k \left\{ -\frac{\mu c^2}{1+\kappa} P_k^a P_{-k}^a + \right. \\ \left. + \frac{\mu c^2}{1+\kappa} \left(1 + \frac{\kappa \beta^2 \sin^2 \alpha_k}{(1+\kappa)(1-\beta^2)} \right) P_k^b P_{-k}^b - \frac{k^2}{\mu} \left(1 + \frac{\kappa \beta^2 \sin^2 \alpha_k}{(1+\kappa)(1-\beta^2)} \right) \right. \\ \left. Q_k^a Q_{-k}^a + \frac{k^2}{\mu} Q_k^b Q_{-k}^b - \frac{2ik(1-\beta^2)c^2 \cos \alpha_k}{\kappa v} \cdot (P_k^a Q_k^a + P_k^b Q_k^b) \right\}. \quad (62)$$

Rechnet man dies mit den in den Gleichungen (53) eingeführten Operatoren b_k aus, so gelangt man zu:

$$G_x^s = \sum_k g_{kx} (a_k^* a_k + b_k^* b_k + 1), \quad (63)$$

$$g_{kx} = \frac{\kappa v \hbar k}{c(1-\beta^2+\kappa)} \left\{ \frac{V(1+\kappa)(1-\beta^2) + \kappa \beta^2 \sin^2 \alpha_k}{(1+\kappa)\sqrt{1-\beta^2}} + \right. \\ \left. + \frac{c(1-\beta^2) \cos \alpha_k}{\kappa v} \right\}. \quad (64)$$

Grund ähnlicher Überlegungen erhält man auch die Operatoren der y - und der z -Komponente:

$$G_y^s = \sum_k g_{ky} (a_k^* a_k + b_k^* b_k + 1), \quad (65)$$

$$G_z^s = \sum_k g_{kz} (a_k^* a_k + b_k^* b_k + 1), \quad (66)$$

$$g_{ky} = \frac{\hbar k}{1+\kappa} \cos \beta_k; \quad g_{kz} = \frac{\hbar k}{1+\kappa} \cos \gamma_k. \quad (67)$$

Ausdrücke (63), (65) und (66) lassen sich in eine vektorielle Gleichung wie folgt zusammenfassen:

$$\mathbb{G}^s = \sum_k g_k (n_k^a + n_k^b + 1). \quad (68)$$

Man bezeichnet g_k den Vektor mit den Komponenten g_{kx} , g_{ky} und g_{kz} .

Fasst man die Ergebnisse der Quantelung der elektromagnetischen Strahlung zusammen, so darf man feststellen, dass sich der Strahlungsimpuls in ähnlicher Weise aus Impulsquanten g_k zusammensetzt wie die Energie aus Energie-

quanten. Diese Quanten werden als die Photonen des Dielektrikum angesehen ist die Energie des Photons und g_k sein Impuls.

§ 5. Der Hamilton-Operator. Die Zeitabhängigkeit des Operators der Strahlungsenergie und des Strahlungsimpulses

Am Ende von § 3 wurde erwähnt, dass die Energie und der Impuls des elektromagnetischen Feldes zeitlich nicht konstant sind, während die Strahlungsenergie und der Strahlungsimpuls diese Eigenschaft besitzen. Im nachstehenden sei nun diese Frage kurz untersucht.

In der Heisenbergschen Darstellung wird die zeitliche Veränderung eines von der Zeit abhängigen Operators durch die Gleichung

$$\frac{d\Omega}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \Omega] \quad (6)$$

bestimmt, wo H den Hamilton-Operator des Systems bezeichnet. Es ist leicht einzusehen, dass man dies durch die im vorherigen Paragraphen eingeführten Operatoren ausdrücken und folgenderweise schreiben kann:

$$\begin{aligned} H = & \frac{(1 + \kappa)(1 - \beta^2)}{2(1 - \beta^2 + \kappa)} \sum_k \left\{ -\frac{\mu c^2}{1 + \kappa} P_k^a P_{-k}^a + \frac{\mu c^2}{1 + \kappa} \left(1 + \right. \right. \\ & + \frac{\kappa \beta^2 \sin^2 \alpha_k}{(1 + \kappa)(1 - \beta^2)} \left. \right) P_k^b P_{-k}^b - \frac{k^2}{\mu} \left(1 + \frac{\kappa \beta^2 \sin^2 \alpha_k}{(1 + \kappa)(1 - \beta^2)} \right) Q_k^a Q_{-k}^a + \\ & + \frac{k^2}{\mu} Q_k^b Q_{-k}^b - \frac{2 \kappa i}{(1 + \kappa)(1 - \beta^2)} (b_k^\dagger) (P_k^a Q_k^a + P_k^b Q_k^b) \left. \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Mit den Operatoren a_k und b_k der Gleichungen (53) lässt sich auch der Hamilton-Operator wie folgt diagonalisieren:

$$H = \sum_k \lambda_k (n_k^a + n_k^b + 1). \quad (7)$$

Hier ist $n_k^a = a_k^* a_k$ und $n_k^b = b_k^* b_k$, deren Eigenwerte die ganzen Zahlen 0, 1, 2, 3, ... sind und

$$\begin{aligned} \lambda_k = & \frac{1}{(1 - \beta^2 + \kappa)} \left\{ \hbar c k \sqrt{(1 + \kappa)(1 - \beta^2)^2 + \kappa \beta^2 (1 - \beta^2) \sin^2 \alpha_k} + \right. \\ & \left. + \kappa \hbar k v \cos \alpha_k \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

In Kenntnis des Hamilton-Operators kann man auch die Zeitabhängigkeit unserer Operatoren auf Grund der Gleichung (69) ermitteln. Da sämtliche

Operatoren durch die Operatoren a_k und b_k ausgedrückt werden können, soll erst deren Zeitabhängigkeit untersucht werden:

$$\dot{a}_k = \frac{i}{\hbar} [H, a_k]. \quad (73)$$

Bei Berücksichtigung der Vertauschungsrelationen (54) ergibt sich:

$$\dot{a}_k = -\frac{i}{\hbar} \lambda_k a_k. \quad (74)$$

Die Lösung hiervon ist:

$$a_k = a_k^0 e^{-i \frac{\lambda_k}{\hbar} t}, \quad (75)$$

da a_k^0 unabhängig von der Zeit ist. In ähnlicher Weise ergibt sich:

$$b_k = b_k^0 e^{-i \frac{\lambda_k}{\hbar} t}. \quad (76)$$

Der transversale Teil des Vektorpotentials hängt auf Grund der Formeln (75) und (76) folgendermassen von der Zeit ab:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_t(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{L^2} \sum \left| \frac{\hbar c}{2k} \left[(e_k^a \xi_k a_k^0 + e_k^b \eta_k b_k^0) e^{-i \left(\frac{\lambda_k}{\hbar} t - \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} \right)} + \right. \right. \\ \left. \left. + (e_k^a \xi_k a_k^{0*} + e_k^b \eta_k b_k^{0*}) e^{i \left(\frac{\lambda_k}{\hbar} t - \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} \right)} \right] \right|. \end{aligned} \quad (77)$$

Daraus ist ersichtlich, dass \mathcal{U}_t die Superposition der in die Richtung $\pm \mathbf{k}$ verlaufenden ebenen Wellen und dass die Frequenz der zum Wellenzahlvektor \mathbf{k} mit dem Absolutwert k gehörenden partiellen Welle

$$\omega_k = \frac{\lambda_k}{\hbar} \quad (78)$$

Die Eigenwerte des Hamilton-Operators sind also den ganzzahligen Mehrfachen von $\hbar \omega_k$ gleich. Dies ist auch bei Heranziehung der Transformationsformel der Frequenz aus dem Zusammenhang (72) ersichtlich. Es ist also:

$$a_k = a_k^0 e^{-i \omega_k t}, \quad (79a)$$

$$b_k = b_k^0 e^{-i \omega_k t}, \quad (79b)$$

Setzt man diese Ausdrücke in die Gleichungen des Energie- und Impulsoperators der Strahlung ein, so ist unmittelbar ersichtlich, dass diese die Zeit nicht enthalten:

$$E^s = \sum_k \varepsilon_k^s (a_k^{0*} a_k^0 + b_k^{0*} b_k^0 + 1), \quad (80)$$

$$\mathfrak{G}^s = \sum_k \mathfrak{g}_k (a_k^{0*} a_k^0 + b_k^{0*} b_k^0 + 1). \quad (8)$$

Jetzt sei die zeitliche Änderung der Energie und des Impulses des elektromagnetischen Feldes betrachtet. Nach Einsetzen der aus Gleichung (5) stammenden Operatoren a_k und b_k an die Stelle von P_k und Q_k in den Ausdrücken des Energieoperators (36) und des Impulsoperators (46) fallen die Glieder vom Typ $a_k a_{-k}$ bei den obigen Werten von ξ_k und η_k nicht heraus. Dies hat zur Folge, dass sie durch diese Glieder die Zeit enthalten. Die Energie und der Impuls des elektromagnetischen Feldes sind also zeitlich nicht konstant. Dies ist die direkte Folge davon, dass das Feld in Wechselwirkung mit dem Dielektrikum steht.

§ 6. Die Transformation der Strahlungsenergie und des Strahlungsimpulses

Der die dynamischen Eigenschaften der Strahlung beschreibende Energie-Impuls-Tensor S_{ik} ist, wie bereits früher gezeigt wurde, divergenzfrei. Es lässt sich beweisen [1], dass die aus ihm gebildeten Größen

$$G_r^s = \frac{1}{ic} \int S_{r4} dV \quad (r = 1, 2, 3) \quad (8)$$

und

$$\frac{i}{c} E^s = \frac{1}{ic} \int S_{44} dV \quad (8)$$

wie Vierervektoren transformiert werden können, wenn man von einem Bezugssystem mit Hilfe einer Lorentz-Transformation auf ein anderes Bezugssystem übergeht. Auf Grund dieser Feststellung kann man die Energie und den Impuls des Photons in einem Koordinatensystem, in dem sich das Dielektrikum mit der Geschwindigkeit v längs der x -Achse fortbewegt, auch mit Hilfe einer einfachen Transformation aus den Werten des Impulses und der Energie des an das Dielektrikum befestigten Koordinatensystems erhalten. In dem an das Dielektrikum befestigten Koordinatensystem ist die Energie des Photons :

$$\varepsilon = \frac{\hbar k c}{n}, \quad (8)$$

wo k der Absolutwert des Wellenzahlvektors und n der Brechungsindex des Mediums ist. In dem an das Dielektrikum befestigten Koordinatensystem ist

$$k = \frac{\omega n}{c}, \text{ wo } \omega \text{ die Frequenz bezeichnet. Bei Berücksichtigung dieses Zusammenhanges ist}$$

$$\varepsilon = \hbar \omega. \quad (8)$$

Der Impuls des Photons in diesem Bezugssystem lautet :

$$g = \frac{\hbar f}{n^2} = \frac{\varepsilon}{cn} \frac{f}{|k|}. \quad (86)$$

Die Energie und der Impuls des Photons in einem Koordinatensystem, im Vergleich zu dem sich das Dielektrikum bewegt, sind :

$$\varepsilon' = \hbar\omega \frac{1 + \frac{\beta}{n} \cos \alpha}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \hbar\omega' \frac{1 + \frac{\beta}{n} \cos \alpha}{1 + \beta n \cos \alpha}, \quad (87)$$

$$g'_x = \frac{\hbar\omega}{cn} \frac{\cos \alpha + \beta n}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad g'_y = \frac{\hbar\omega}{cn} \cos \beta, \quad g'_z = \frac{\hbar\omega}{cn} \cos \gamma.$$

Bei Berücksichtigung der Transformation des Wellenzahlvektors und der Frequenz lässt sich ohne weiteres nachweisen, dass die Ausdrücke (57), (64) und (65) mit den durch Transformation gewonnenen Ausdrücken (87) identisch sind.

Es ist ersichtlich, dass die Energie des Photons im Dielektrikum im allgemeinen nicht $\hbar\omega$ ist. Bloss im Falle eines sich senkrecht zur Fortbewegungsrichtung des Dielektrikums bewegenden Photons bzw. im Falle eines ruhenden Dielektrikums stimmt sie mit $\hbar\omega$ überein. Dies ist eine Folge davon, dass in diesen Fällen die Wechselwirkung zwischen Feld und Dielektrikum nicht im Austausch von Energie und Impuls in Erscheinung tritt, sondern dass im Dielektrikum nur Spannungen auftreten.

Aus den obigen Ausdrücken geht auch hervor, dass der Impuls des Photons

$$|g'| = \frac{\hbar\omega'}{c^2} \frac{1 + \frac{\beta}{n} \cos \alpha}{1 + \beta n \cos \alpha} V = \frac{\varepsilon'}{c^2} V \quad (88)$$

Die Geschwindigkeit V stimmt im Falle eines sich bewegenden Dielektrikums nicht mit der Phasengeschwindigkeit der Welle überein, sie kann aus dem Werte der Welle im ruhenden Dielektrikum auf Grund des Einsteinschen Additionstheorems der Geschwindigkeiten berechnet werden.

Auf Grund unserer Ergebnisse lässt sich auch die Frage beantworten, wie gross die Energie und der Impuls des Photons in jenem Koordinatensystem sind, in dem sich zusammen mit dem sich in der Richtung der x -Achse bewegenden Photon fortbewegt, d. h. mit der Geschwindigkeit c/n im Vergleich zum Dielektrikum. Bei Anwendung der Ausdrücke (87) wird man leicht einsehen können, dass in dem sich zusammen mit dem Photon bewegenden Koordinatensystem die Energie des Photons ein von Null verschiedener Wert und sein Impuls Null ist. Das Photon besitzt also im Dielektrikum eine von Null verschiedene Ruh-

energie. In einem Bezugssystem jedoch, im Vergleich zu dem sich das Photon mit der Geschwindigkeit V fortbewegt, ist seine Energie :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}, \quad (8)$$

wo ε_0 die Ruhenergie bedeutet. Hieraus ergibt sich für die Masse des Photons der Ausdruck

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}}. \quad (9)$$

Entsprechend der von Null verschiedenen Ruhenergie ist auch die Ruhmasse des sich im Dielektrikum fortbewegenden Photons nicht Null. Für die Masse des Photons ist dieselbe Formel gültig wie für ein Korpuskel. Ein wesentlicher Unterschied im Vergleich zum Falle im Vakuum besteht indessen darin, dass die Ruhenergie und die Ruhmasse des Photons von Null verschiedene, positive Werte sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Energie des Photons zum Teil elektromagnetischer Natur ist, während ein Teil in Form mechanischer Schwingungen im Dielektrikum, d. h. in Form von molekularen kinetischen Energien anwesend ist. Eine ähnliche Erscheinung tritt auch im Vakuum auf, u. zw. bei einer elektromagnetischen Welle, die zwischen leitenden Platten verläuft [10]. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Energie ist hier kleiner als c und das Photon weist eine endliche, positive Ruhmasse auf.

§ 7. Zusammenfassung

Als Energie-Impuls-Tensor des elektromagnetischen Feldes in Dielektrika wird der Abrahamsche symmetrische Tensor anerkannt, weil einerseits nur ein symmetrischer Energie-Impuls-Tensor imstande ist, den die Träger der Energie ausdrückenden, allgemein gültigen Planckschen Zusammenhang $\mathfrak{g} = \frac{\mathfrak{S}}{c^2}$ zu befriedigen, und weil andererseits das Variationsprinzip eindeutig diesen Tensor liefert. Der aus ihm in bekannter Weise berechenbare Feldenergie- und Feldimpulsoperator besitzt keine simultanen Eigenzustände, ferner kommutiert keiner von ihnen mit dem Hamilton-Operator, d. h. die Energie und der Impuls des Feldes sind zeitlich nicht konstant. Ähnlich wie beim Vakuum erwartet man, dass der Energie- und Impulsoperator der elektromagnetischen Strahlung gleichzeitig diagonalisierbar und dass beide zeitlich konstant sind, der

in diesem Falle kann man von Photonen sprechen. Der Abrahamsche Energie-Impuls-Tensor des Feldes entspricht aber dieser Erwartung nicht, und auch die aus ihm hergeleitete Strahlungsgeschwindigkeit transformiert sich bei einer Lorentz-Transformation nicht so wie die Korpuskelgeschwindigkeit.

Die aus dem Minkowskischen Energie-Impuls-Tensor berechnete Strahlungsgeschwindigkeit transformiert sich zwar ähnlich wie die Korpuskelgeschwindigkeit, doch kann dieser Tensor wegen seiner asymmetrischen Natur nicht als der Energie-Impuls-Tensor der Strahlung betrachtet werden. Dies wird auch durch die sonderbaren Ergebnisse erhärtet, die man auf Grund der Quantelung der sich aus ihm berechnbaren Feldenergie bzw. Feldimpulses gewinnt. Nämlich: für die Ruhmasse des Photons ergibt sich ein imaginärer Wert, seine Energie ist in einem sich zusammen mit dem Photon bewegenden Koordinatensystem Null, während sein Impuls von Null verschieden ist. In einem Bezugssystem, in dem sich das Photon mit einer Geschwindigkeit fortbewegt, die grösser ist als die Phasengeschwindigkeit c/n , wird die Energie des Photons negativ. Auf Grund dieser Feststellungen würde das Photon überhaupt keine Teilcheneigenschaften besitzen.

Diese quantentheoretischen Ergebnisse bestätigen die Auffassung, dass die dynamischen Eigenschaften der elektromagnetischen Strahlung in Dielektrika nicht vom Energie-Impuls-Tensor des Feldes, sondern von dem die Wechselwirkung zwischen Feld und Dielektrikum berücksichtigenden, sog. Strahlungs-Energie-Impuls-Tensor beschrieben werden. Die Divergenz des Abrahamschen Tensors verschwindet nämlich selbst ohne Anwesenheit von Ladungen und Strömen nicht, wodurch zum Ausdruck gelangt, dass das Feld eine Kraft auf das Dielektrikum ausübt. Diese Wechselwirkung erregt im Falle eines ruhenden Dielektrikums nur Spannungen, die diese Kraft kompensieren, während in einem Falle, wo sich das Dielektrikum bewegt, die Wechselwirkung auch in der Abgabe von Energie und Impuls in Erscheinung tritt. Als Folge dieser Tatsache sind die Gesamtenergie und der Gesamtimpuls der Strahlung nicht rein elektromagnetischer Natur, sondern sind zum Teil auch in Form von molekularen kinetischen Energien und Impulsen anwesend.

Die quantentheoretische Erörterung der Strahlung erfolgte hier auf der Grundlage des aus dem Abrahamschen symmetrischen Tensor herleitbaren Strahlungs-Energie-Impuls-Tensors, wobei die Eigenwerte der Energie und des Impulses ermittelt wurden. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kann man feststellen, dass die Energie und der Impuls der Strahlung auch in Dielektrika aus gut definierten Quanten zusammensetzen. Diese Quanten sind die im Inneren des Dielektrikums vorhandenen Photonen, die über die nachstehenden Teilcheneigenschaften verfügen: der Impuls und das i/c -fache der Energie bilden einen Vierervektor. Auf diese Weise lässt sich aus dem Werte der Energie $\hbar\omega$ und des Impulses $\frac{\hbar\omega}{cn}$

in einem an das Dielektrikum befestigten Koordinatensystem die in jedem beweglichen Koordinatensystem gültige Photonenenergie bzw. Photonenimpuls durch eine Lorentz-Transformation bestimmen. Die Energie des Photons ist in einem Koordinatensystem, das sich im Vergleich zum Dielektrikum bewegt, immer positiv. Das Photon weist im Dielektrikum eine endliche, positive Ruhmasse und Ruhenergie auf. Die Bewegungsmasse steht mit der Ruhmasse derselben Beziehung wie bei einem Korpuskel.

Als Zusammenfassung der Ergebnisse scheint die Feststellung berechtigt, dass man auch in Dielektrika von Photonen sprechen kann und dass diese über gut definierte Teilcheneigenschaften verfügen. Ein wesentlicher Unterschied im Vergleich zu den Photonen des Vakuums besteht darin, dass diese eine Ruhenergie und Ruhmasse besitzen, die von Null verschieden ist. Die hier erhaltenen Ergebnisse stimmen im Falle von $n = 1$ mit den aus dem Vakuum wohlbekannten Ergebnissen überein.

An dieser Stelle sei Herrn Professor *K. F. Novobátzky* und Herrn Dozenten *G. Marx* der beste Dank für ihr ständiges Interesse und ihre wertvollen Ratschläge ausgesprochen.

LITERATUR

1. *W. Heitler*, The Quantum Theory of Radiation, Second ed. S. 17, 64. Oxford Univ. Press, London, 1949.
2. *J. M. Jauch* und *K. M. Watson*, Phys. Rev. **74**, 950, 1948.
3. *K. F. Novobátzky*, Hung. Acta Phys. **1**, No. 5, 1959.
4. *M. v. Laue*, Die Relativitätstheorie, Bd. I, S. 107, Vieweg, Braunschweig, 1953.
5. *G. Ludwig*, ZS. f. Phys. **130**, 468, 1951.
6. *M. v. Laue*, ZS. f. Phys. **128**, 387, 1950.
7. *G. Marx* und *G. Györgyi*, Acta Phys. Hung. **3**, 213, 1954.
8. *G. Marx* und *K. Nagy*, Acta Phys. Hung. **4**, 297, 1955.
9. *F. Beck*, ZS. f. Phys. **134**, 580, 1953.
10. *J. Németh*, A Természettudományi Kar Évkönyve (Jahrbuch der Naturwissenschaftlichen Fakultät. Nur ungar.) **51**, 1952—53.

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

К. НАДЬ

Резюме

В работе рассматривается квантовая теория электромагнитного излучения в диэлектрике. В первой части определены энергия и импульс электромагнитного поля в системе координат по отношению к которой диэлектрик движется со скоростью v по направлению оси x . Выражения для плотности импульса и энергии поля взяты из соответствующих элементов симметричного тензора энергии и импульса Абрагама. При описании динамических свойств излучения используется так называемый тензор излучения энергии и импульса, учитывающий взаимодействие поля с диэлектриком. Этот тензор применяется вместо тензора импульса и энергии поля. Во второй части работы определены возможные значения энергии и импульса электромагнитного излучения в движущейся системе координат. После качественного рассмотрения энергии и импульса излучения дается вращательная зависимость операторов. После этого описываются свойства преобразования энергии и импульса фотона. Величины энергии фотона в движущемся диэлектрике вообще не $h\nu$, и его масса и энергия покоя являются конечной положительной величиной, отличающейся от нуля.

ÜBER DIE BEWEGUNG DIRACSCHER TEILCHEN IN MESONENFELDERN

Von
G. GYÖRGYI

ZENTRALFORSCHUNGSINSTITUT FÜR PHYSIK, BUDAPEST
(Vorgelegt von L. Jánossy. — Eingegangen 24. II. 1955)

Es werden die Ehrenfestschen Sätze für die sich im pseudoskalaren Mesonenfeld bewegend Diracschen Teilchen diskutiert. Im Falle pseudoskalarer Kopplung ergibt sich ein relativistisches Abstossungspotential mit kurzer Reichweite.

In letzter Zeit wurde die Abstossungswechselwirkung der Nukleonen untersucht. *Jastrow* führte ein phänomenologisches Abstossungspotential ein, um die Streuversuche hoher Energie ladungsunabhängig zu deuten [1]; auch mesonenfeldtheoretische Betrachtungen führten auf ähnliche Ergebnisse [2]. Diese Abstossungswechselwirkung hat auch auf die Niveaudichte auf die Bindungsenergie, und auf die Kernkompressibilität einen wesentlichen Einfluss [3]. Erst in jüngster Zeit ist es klar geworden, dass diese Abstossung sich auch in der klassisch-relativistischen Theorie des sich im Skalarfeld bewegend Massenpunktes ergibt* [4]. Es ist jedoch noch eine offene Frage, ob dieses Abstossungspotential in dem ist, das von den Erfahrungstatsachen erforderte phänomenologische Abstossungspotential zu ersetzen.

Da aber das Feld der Kernkräfte wahrscheinlich nicht skalar, sondern pseudoskalar (PS) ist, wäre es wünschenswert, die Verhältnisse im Falle des pseudoskalaren Feldes mit verschiedener Kopplung zu untersuchen. Die erwähnten Resultate, die sich auf Grund der Theorie der quantisierten Mesonenfelder ergeben, beziehen sich zwar auf diesen Fall, die Berechnungen sind aber durchaus anschaulich und mit Näherungen behaftet. Es wäre am besten, diese Fälle auch zuerst im Rahmen der klassischen Theorie zu untersuchen, um anschauliche und physikalisch leicht interpretierbare Resultate zu erhalten; aber im Falle des PS-Feldes mit PS-Kopplung haben wir dafür kein eindeutiges klassisches Modell. Im Falle pseudovektorieller (PV) Kopplung sind die Gleichungen so verwickelt (wegen der 6 Freiheitsgrade eines klassischen Dipolteilchens), dass es hoffnungslos erscheint, die Lösung einfach zu finden.

Vorliegende Bemerkung hat den Zweck, einige gewissermassen anschauliche Formeln zu diskutieren, die zwischen Operatoren der Diracschen Einteilchen-Theorie (auf Grund der Ehrenfestschen Sätze) bestehen.

* Der physikalische Grund dafür ist die relativistische Massenvergrößerung und die Tatsache, dass die Arbeit der Viererkraft nicht verschwindet.

Aus der im PS—PS-Mesonenfeld Gültigkeit besitzenden Diracschen Hamilton-Operator

$$H = c (\vec{\alpha} \vec{p}) + \varrho_3 (m_0 c^2 + i g \varrho_1 \varphi) \quad (1)$$

folgt für die zeitliche Ableitung des Operators des Impulses :

$$\frac{dp_i}{dt} = \varrho_2 g \partial_i \varphi, \quad (2)$$

oder — mittels einer Umgestaltung —

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{g\hbar}{2m_0 c} \sigma_k \partial_k \partial_i \varphi - \frac{g^2}{2m_0 c^2} \varrho_3 \partial_i \varphi^2 - \frac{g\hbar}{2m_0 c^2} \frac{d}{dt} (\varrho_1 \partial_i \varphi). \quad (2')$$

Die Äquivalenz der Gleichungen (2) und (2') kann man unter Verwendung der Regel

$$\frac{d}{dt} (\varrho_1 \partial_i \varphi) = i c \varrho_1 \partial_4 \varphi + \frac{i}{\hbar} [H, \varrho_1 \partial_i \varphi]$$

beweisen.

Diese Gleichung zeigt, dass die von vornherein angenommene PS-Koppelung mit einer Dipolwechselwirkung äquivalent ist; daneben treten noch ein relativistisches Abstossungspotential und ein in klassischer Näherung verschwindendes relativistisches Glied auf. Das jetzt erhaltene Abstossungspotential hat zwar eine dem im klassischen Skalarfeld erhaltenen Potential ähnliche Gestalt, ist aber mit diesem nicht identisch. Dies wird auf Grund folgender Überlegung klar: Das letztere Abstossungspotential kommt dadurch in die Bewegungsgleichung, dass man der Gleichung

$$\frac{dp_i}{dt} = -g \partial_i \varphi$$

die folgende Gestalt gibt :

$$m_0 \frac{dv_i}{dt} = -g \partial_i W;$$

hier ist

$$W = \left(\frac{m_0 c^2}{E} \right)^2 \left(\varphi + \frac{\varphi^2}{2m_0 c^2} \right).$$

Daraus ist ersichtlich, was wir früher gesagt haben: dass nämlich die relativistische Massenveränderung auch für die Abstossungskorrektur verantwortlich ist. In Gl. (2') tritt aber die Abstossungskorrektur ausser der Massenverände-

rung auf. Daraus kann man schliessen, dass im PS—PS-Feld die Abstossung wahrscheinlich grösser ist als im Skalarfeld.

Bevor wir den ähnlichen Ausdruck im PS—PV-Feld diskutieren, sei kurz erwähnt — was vielleicht auch von didaktischem Standpunkt aus interessant ist — dass man die Diracsche Gleichung

$$\left[\gamma_i p_i - \frac{i}{c} (m_0 c^2 + i f \varrho_1 \gamma_r \partial_r \varphi) \right] \psi = 0 \quad (3)$$

im PS—PV-Feld aus dem Energieausdruck eines klassischen Dipolteilchens durch Zuordnung der den physikalischen Grössen entsprechenden Operatoren erhalten kann.

Aus den Bewegungsgleichungen, die *P. Havas* [5] für diesen Fall aufstellte, folgt

$$E = \vec{p} \vec{v} + (m_0 c^2 + S_r \partial_r \varphi) \sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (4)$$

Hier bedeutet S_r das Dipolmoment des Teilchens, das mit dem Eigendrehimpuls N_{rs} proportional ist :

$$S_i = i \frac{q}{2c} \varepsilon_{ikrs} \overline{\mu}_k N_{rs}.$$

Setzt man hier den Operator des Eigendrehimpulses des Diracschen Teilchens

$$N_{rs} = \frac{\hbar}{4i} (\gamma_r \gamma_s - \gamma_s \gamma_r)$$

ein, so erhält man

$$S_r = f i \varrho_1 \gamma_r, \quad (f = 3 \hbar q/2).$$

Das kann man in (4) einsetzen und die Geschwindigkeit durch die entsprechenden Diracschen Matrizen ersetzen :

$$\vec{v} \rightarrow c \vec{a}, \quad \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \rightarrow \gamma_4.$$

Nach Multiplikation mit $i \gamma_4$ ergibt sich (3). Es sei noch erwähnt, dass die zwischen Geschwindigkeits- und Impulsoperator bestehende Relation

$$m_0 \vec{c} \vec{a} = \gamma_4 \left(\vec{p} - i \vec{\sigma} \times \vec{p} + \frac{1}{c} \vec{a} E \right)$$

in diesem Falle ein klassisches Analogon hat; die Geschwindigkeit und der Impuls sind auch den klassischen Bewegungsgleichungen gemäss zueinander nicht proportional.

Nach diesem Exkurs bilden wir aus dem diesbezüglichen Hamilton-Operator den Gl. (2) entsprechenden Ausdruck im PS—PV-Felde :

$$\frac{dp_i}{dt} = f \sigma_k \partial_k \varphi. \quad (5)$$

In diesem Falle ergibt sich eine der klassischen Bewegungsgleichung entsprechende Relation ohne irgendein Korrektionsglied. Es ist jedoch merkwürdig, dass (2') und (5) im nichtrelativistischen (N. R.) Grenzfall übereinstimmen. Diese Tatsache entspricht dem allgemeinen Satz von *Dyson* [6] : PS—PS- und PS—PV-Feldtheorien sind im N. R. Grenzfall gleichwertig.

Ich bin Dr. G. Marx und Dr. G. Szamosi für einige Diskussionen und Anregungen sehr verbunden.

LITERATUR

1. R. Jastrow, Phys. Rev., **81**, 165, 1951.
2. L. L. Foldy, Phys. Rev., **86**, 626, 1952.
M. M. Lévy, Phys. Rev., **86**, 806, 1952.
G. Szamosi, Magyar Fizikai Folyóirat **2**, 213, 1954.
G. Györgyi, nicht publizierte Berechnungen.
3. G. Szamosi, Acta Phys. Hung., **4**, 155, 1954.
4. J. Werle, Bull. Acad. Sci. Polon., III, **1**, 281, 1953.
G. Marx u. G. Szamosi, Acta Phys. Hung. **4**, 221, 1955.
5. P. Havas, Phys. Rev., **91**, 997, 1953.
6. F. J. Dyson, Phys. Rev., **73**, 929, 1948.

О ДВИЖЕНИИ ДИРАКОВЫХ ЧАСТИЦ В МЕЗОННЫХ ПОЛЯХ

Г. ДЬЁРДЫ

Резюме

В статье рассматриваются теоремы Эренфеста, относящиеся к Дираковым частицам, движущимся в псевдоскалярном мезонном поле. В случае псевдоскалярной связи получается релятивистский, отталкивающий потенциал, действующий на малое расстояние.

LÖSUNG DER MIT DER KORRELATION ERWEITERTEN GRUNDGLEICHUNG DES STATISTISCHEN ATOMS FÜR VON NULL VERSCHIEDENE DRUCKE

Von
P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 26. II. 1955)

Es werden die Lösungen der mit der Korrelationskorrektur erweiterten statistischen Grundgleichung für die Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X, weiterhin für die positiven Alkaliionen Na⁺, K⁺, Rb⁺ und Cs⁺, sowie für die negativen Halogenionen F⁻, Cl⁻, Br⁻ und J⁻ für von Null verschiedene Drucke bestimmt.

Wir befassen uns im folgenden mit dem vom Verfasser mit der Korrelation erweiterten statistischen Atommodell [1] und zwar in der Form, in der auch negative Ionen stabil sind. In dieser Form des Modells wird die Austausch- + Korrelationskorrektur des Atompotentials am Atomrand durch die Fermi-Amaldische Korrektur $-V_e e/N$ ersetzt, wo V_e das Potential der Elektronenwolke, e die positive Elementarladung und N die Zahl der Elektronen im Atom bezeichnet. Die Bestimmung der Elektronendichte in diesem Modell geschieht aus der Fermi-Amaldischen Grundgleichung, die formal mit der Thomas-Fermischen Gleichung

$$\varphi'' = \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}} \quad (1)$$

identisch ist, wo jedoch

$$\varphi(x) = \frac{r}{Ze} \left(\frac{Ze}{r} + \frac{N-1}{N} V_e - V_0 \right) \quad (2)$$

und

$$x = \frac{r}{\mu^*} \quad (3)$$

mit

$$\mu^* = \frac{1}{4} \left(\frac{9\pi^2}{2Z} \right)^{1/3} \left(\frac{N}{N-1} \right)^{2/3} a_0 \quad (4)$$

ist; r bedeutet die Entfernung vom Kern, Z die Ordnungszahl und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius; φ'' bezeichnet die zweite Ableitung von φ nach x ; für die Konstante V_0 gilt der Ausdruck

$$V_0 = \frac{(Z - N + 1)e}{r_0} - \frac{5\kappa'_a{}^2}{12\kappa_k e}, \quad (5)$$

wo r_0 den Grenzradius des Atoms und κ_k und κ'_a die in I häufig gebrauchten Konstanten

$$\kappa_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0 = 2,871e^2 a_0, \quad \kappa'_a = 0,8349e^2 \quad (6)$$

bedeuten.

Im Gegensatz zum Thomas-Fermischen Atomproblem hat man für freie Atome die Gleichung (1) mit den folgenden Grenzbedingungen zu lösen

$$\varphi(0) = 1, \quad (7)$$

$$\varphi(x_0) = \alpha'_0{}^2 x_0, \quad (8)$$

$$x_0 \varphi'(x_0) - \varphi(x_0) = -\frac{Z - N + 1}{Z}, \quad (9)$$

wo α'_0 die Konstante

$$\alpha'_0 = \frac{5\kappa'_a}{6(4\pi)^{1/3} e^2} \frac{N^{1/3}}{Z^{2/3} (N - 1)^{1/3}} = 0,2993 \frac{N^{1/3}}{Z^{2/3} (N - 1)^{1/3}} \quad (10)$$

bezeichnet, und x_0 mit dem Grenzradius durch die Beziehung

$$x_0 = \frac{r_0}{\mu^*} \quad (11)$$

zusammenhängt.

Für Atome, die kugelsymmetrisch zusammengedrängt sind, fällt die Grenzbedingung (8) weg, es kann also dann $\varphi(x_0)$ beliebige Werte annehmen.

Die Lösung der Gleichung (1) kann für freie Atome mit Hilfe des Ansatzes

$$\varphi = \varphi_0 + k\eta_0 \quad (11)$$

durchgeführt werden, wo φ_0 die Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung für das freie Atom und η_0 die im Zusammenhang mit der Lösung für freie positive Ionen von *Fermi* tabellierte Funktion darstellt [2]. k ist eine Konstante, durch deren Bestimmung für einen vorgegebenen Wert von x_0 die Lösung festgelegt ist. Die zusammengehörenden Werte von k und x_0 hat man aus den Grenzbedingungen (8) und (9) zu bestimmen. Auf diese Weise wurden die Lösungen für mehrere freie Edelgasatome, Alkali-, Erdalkali- und Halogenionen bestimmt [3]. Dass der Ansatz (11) auch in den äusseren Gebieten der Atome und Ionen, wo

das Korrektionsglied $k\eta_0$ relativ gross ist, eine gute Näherung gibt, wurde durch Kontrollrechnungen von *Jensen* festgestellt[4].

Unser Ziel ist hier die Lösungen auch für mehrere durch einen äusseren Zwang (Druck) kugelsymmetrisch zusammengedrückte Atome und Ionen zu bestimmen. In diesem Fall fällt die Grenzbedingung (8), die aus dem Wert der Elektronendichte am Atomrand im freien Atom und Ion folgt, weg; man hat also jetzt die Lösungen der Gleichung (1) mit den Grenzbedingungen (7) und (9) zu bestimmen. Dass der Ansatz (11) auch in diesem Fall — in dem das Korrektionsglied $k\eta_0$ am Atomrand noch stärker ins Gewicht fällt als beim freien Atom — eine gute Näherung darstellt, wurde von uns ebenfalls durch Kontrollrechnungen festgestellt. Aus diesen Rechnungen ergibt sich, dass der Ansatz (11) für nicht extrem stark zusammengedrückte Atome und Ionen und zwar genauer bis zu Grenzzuständen, die etwa die Hälfte der Grenzzustände freier Atome betragen, cca mit derselben Genauigkeit mit den exakten Lösungen übereinstimmt wie im Falle freier Atome und Ionen. Der Ansatz (11) kann also auch für nicht extrem stark zusammengedrückte Atome und Ionen gebraucht werden. Die zusammengehörenden Werte von x_0 und k sind für eine Reihe von x_0 -Werten für die Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X, weiterhin für die positiven Alkaliionen Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ und schliesslich für die negativen Halogenionen F^- , Cl^- , Br^- und I^- in den Tabellen 1, 2, bzw. 3 dargestellt.

Die Werte von x_0 und k in den ersten Reihen der Tabellen entsprechen den freien Atomen, bzw. freien Ionen. Diese wurden vom Verfasser auch schon früher berechnet [5]. Dass die hier erhaltenen Werte mit den früher berechneten nicht völlig übereinstimmen und sich für Ne und Ar bei den k -Werten sogar grössere Abweichungen ergeben, hat seinen Grund darin, dass k auf eine unbedeutende Änderung von φ_0 oder φ'_0 sehr stark, im Falle von Ne und Ar ganz ausserordentlich stark, reagiert. So bewirkt z. B. im Falle des freien Ne-Atoms eine Änderung von einer Einheit in der letzten Dezimale von φ_0 und φ'_0 in der Tabelle 54 von I (d. h. eine Änderung von cca 0,3%) eine ganz beträchtliche (im ungünstigsten Fall eine 30%-ige) Änderung von k . Die erwähnten Abweichungen der hier erhaltenen Werte von den früheren sind darauf zurückzuführen, dass wir hier die durch einen Ausgleich der Daten erhaltene Tabelle 54 von I zugrunde legten, deren Zahlenwerte etwas genauer sind als die, welche wir bei den früheren Berechnungen benutzten. Die Auswirkung auf die Lösung der Abweichungen der hier erhaltenen k -Werte von den früheren ist gänzlich unbedeutend, sie beträgt z. B. für $\varphi(x_0)$ im Falle des freien Ne-Atoms, wo die Abweichung am grössten ist, nur 0,8%.

Die numerischen Rechnungen wurden von Frl. O. Kunvári, Frl. E. Mágóri, Frau dr. J. Pozsonyi, Frl. J. Vaczó und von Herrn J. Lebeda durchgeführt, wofür ich ihnen auch hier meinen besten Dank ausspreche.

TABELLE 1

Zusammengehörende Werte von x_0 und k und der Wert von $\varphi(x_0)$ für die Atome Ne, Ar, Kr und X

Ne			Ar		
x_0	$k \cdot 10^6$	$\varphi(x_0)$	x_0	$k \cdot 10^6$	$\varphi(x_0)$
8,00	— 3,91	0,0361	11,10	5,96	0,0217
7,95	+ 0,931	0,0370	11,05	7,02	0,0221
7,90	+ 6,33	0,0379	11,00	7,92	0,0225
7,85	+ 11,5	0,0388	10,95	9,03	0,0230
7,80	+ 17,7	0,0399	10,90	9,96	0,0234
7,75	+ 23,6	0,0408	10,85	11,1	0,0239
7,70	+ 30,7	0,0419	10,80	12,1	0,0243
7,60	+ 44,9	0,0440	10,75	13,1	0,0246
7,50	+ 60,4	0,0461	10,70	14,2	0,0250
7,40	+ 77,9	0,0483	10,60	16,7	0,0259
7,30	+ 97,5	0,0506	10,50	19,4	0,0268
7,20	+ 119	0,0529	10,40	22,2	0,0277
7,10	+ 144	0,0555	10,30	25,1	0,0286
7,00	+ 171	0,0580	10,20	28,3	0,0295
6,50	+ 359	0,0725	10,10	31,9	0,0306
6,00	+ 682	0,0905	10,00	35,6	0,0316
5,50	+ 1240	0,113	9,50	59,0	0,0369
5,00	+ 2200	0,142	9,00	92,2	0,0429
4,50	+ 3910	0,178	8,50	142	0,0502

Kr			X		
x_0	$k \cdot 10^6$	$\varphi(x_0)$	x_0	$k \cdot 10^7$	$\varphi(x_0)$
15,50	2,00	0,0119	18,55	8,70	0,00821
15,45	2,10	0,0120	18,50	9,12	0,00830
15,40	2,27	0,0122	18,45	9,54	0,00839
15,35	2,38	0,0123	18,40	10,0	0,00850
15,30	2,57	0,0125	18,35	10,5	0,00859
15,25	2,66	0,0126	18,30	11,0	0,00870
15,20	2,79	0,0128	18,25	11,4	0,00879
15,10	3,07	0,0131	18,20	11,9	0,00889
15,00	3,34	0,0134	18,10	12,9	0,00909
14,90	3,70	0,0138	18,00	14,0	0,00929
14,80	4,01	0,0141	17,90	15,1	0,00951
14,70	4,31	0,0144	17,80	16,3	0,00972
14,60	4,79	0,0148	17,70	17,5	0,00994
14,50	5,07	0,0151	17,60	18,8	0,01016
14,00	7,39	0,0170	17,50	20,1	0,01038
13,50	10,6	0,0192	17,00	27,8	0,01154
13,00	14,9	0,0217	16,00	49,8	0,01419
12,50	20,9	0,0245	15,00	84,3	0,01726
12,00	29,0	0,0276	14,00	139	0,02091

TABELLE 2

Zusammengehörende Werte von x_0 und k und der Wert von $\varphi(x_0)$ für die Alkaliionen Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+

Na^+			K^+		
x_0	$k \cdot 10^4$	$\varphi(x_0)$	x_0	$k \cdot 10^5$	$\varphi(x_0)$
6,55	— 4,54	0,0251	9,15	— 7,92	0,0166
6,50	— 4,51	0,0265	9,10	— 7,87	0,0170
6,45	— 4,46	0,0279	9,05	— 7,80	0,0176
6,40	— 4,41	0,0294	9,00	— 7,72	0,0182
6,35	— 4,31	0,0310	8,95	— 7,62	0,0189
6,30	— 4,25	0,0325	8,90	— 7,52	0,0195
6,25	— 4,19	0,0340	8,85	— 7,31	0,0203
6,20	— 4,10	0,0358	8,80	— 7,20	0,0210
6,10	— 3,93	0,0388	8,70	— 6,93	0,0223
6,00	— 3,71	0,0422	8,60	— 6,56	0,0237
5,90	— 3,38	0,0460	8,50	— 6,21	0,0251
5,80	— 3,05	0,0496	8,40	— 5,69	0,0267
5,70	— 2,66	0,0532	8,30	— 5,14	0,0283
5,60	— 2,05	0,0581	8,20	— 4,50	0,0300
5,50	— 1,59	0,0621	8,00	— 3,03	0,0334
5,25	+ 0,366	0,0742	7,50	+ 2,78	0,0433
5,00	+ 3,18	0,0878	7,00	+ 13,0	0,0552
4,50	+ 13,0	0,1206	6,00	+ 61,4	0,0874
4,00	+ 33,2	0,1635	5,00	+ 208	0,138

Rb^+			Cs^+		
x_0	$k \cdot 10^4$	$\varphi(x_0)$	x_0	$k \cdot 10^5$	$\varphi(x_0)$
13,15	— 9,89	0,0096	16,00	— 2,77	0,00689
13,10	— 9,68	0,0099	15,95	— 2,73	0,00702
13,05	— 9,59	0,0101	15,90	— 2,69	0,00714
13,00	— 9,50	0,0103	15,85	— 2,58	0,00734
12,95	— 9,27	0,0105	15,80	— 2,56	0,00745
12,90	— 9,18	0,0107	15,75	— 2,50	0,00760
12,85	— 8,85	0,0111	15,70	— 2,45	0,00774
12,80	— 8,75	0,0113	15,65	— 2,41	0,00787
12,70	— 8,26	0,0118	15,60	— 2,29	0,00805
12,60	— 7,78	0,0124	15,50	— 2,19	0,00832
12,50	— 7,25	0,0129	15,40	— 2,09	0,00858
12,40	— 6,71	0,0134	15,30	— 1,90	0,00892
12,30	— 6,03	0,0141	15,20	— 1,79	0,00919
12,20	— 5,42	0,0145	15,10	— 1,59	0,00952
12,10	— 4,53	0,0152	15,00	— 1,38	0,0099
12,00	— 3,59	0,0159	14,50	— 0,280	0,0115
11,50	+ 2,09	0,0194	14,00	+ 1,31	0,0134
11,00	+ 10,5	0,0232	13,50	+ 3,65	0,0155
10,50	+ 22,4	0,0275	13,00	+ 6,92	0,0179
10,00	+ 39,2	0,0323	12,50	+ 11,7	0,0207

TABELLE 3

Zusammengehörende Werte von x_0 und k und der Wert von $\varphi(x_0)$ für die Halogenionen F^- , Cl^- , Br^- und J^-

F ⁻			Cl ⁻		
x_0	$k \cdot 10^4$	$\varphi(x_0)$	x_0	$k \cdot 10^4$	$\varphi(x_0)$
10,45	1,34	0,0534	13,85	2,87	0,0295
10,40	1,37	0,0539	13,80	2,93	0,0297
10,35	1,41	0,0544	13,75	2,99	0,0299
10,30	1,45	0,0549	13,70	3,05	0,0302
10,25	1,48	0,0554	13,65	3,11	0,0304
10,20	1,52	0,0559	13,60	3,18	0,0306
10,10	1,60	0,0571	13,50	3,31	0,0311
10,00	1,68	0,0582	13,40	3,44	0,0316
9,90	1,77	0,0594	13,30	3,59	0,0321
9,80	1,85	0,0603	13,20	3,74	0,0326
9,70	1,96	0,0618	13,10	3,91	0,0332
9,60	2,06	0,0630	13,00	4,07	0,0337
9,50	2,17	0,0640	12,90	4,24	0,0342
9,00	2,82	0,0705	12,80	4,45	0,0349
8,50	3,71	0,0783	12,50	5,06	0,0367
8,00	4,98	0,0878	12,00	6,35	0,0400
7,50	6,80	0,0989	11,50	8,03	0,0438
7,00	9,47	0,112	11,00	10,2	0,0481
6,50	13,5	0,129	10,50	13,1	0,0529
6,00	19,7	0,150	10,00	16,8	0,0582
5,50	29,4	0,175	9,50	21,7	0,0640
5,00	45,1	0,208	9,00	28,2	0,0706

Br ⁻			J ⁻		
x_0	$k \cdot 10^4$	$\varphi(x_0)$	x_0	$k \cdot 10^4$	$\varphi(x_0)$
18,80	5,06	0,0150	22,30	1,81	0,0102
18,75	5,15	0,0151	22,25	1,83	0,0102
18,70	5,23	0,0152	22,20	1,86	0,0103
18,65	5,32	0,0153	22,15	1,88	0,0103
18,60	5,40	0,0154	22,10	1,91	0,0104
18,55	5,49	0,0155	22,05	1,93	0,0104
18,50	5,59	0,0156	22,00	1,96	0,0105
18,40	5,78	0,0158	21,90	2,01	0,0106
18,30	5,98	0,0161	21,80	2,07	0,0107
18,20	6,17	0,0163	21,70	2,12	0,0108
18,10	6,38	0,0165	21,60	2,18	0,0109
18,00	6,59	0,0167	21,50	2,24	0,0110
17,90	6,82	0,0169	21,00	2,56	0,0116
17,80	7,05	0,0171	20,50	2,95	0,0122
17,50	7,81	0,0178	20,00	3,40	0,0129
17,00	9,22	0,0190	19,50	4,01	0,0137
16,50	10,9	0,0203	19,00	4,73	0,0146
16,00	13,0	0,0218	18,50	5,58	0,0156
15,50	15,5	0,0233	18,00	6,59	0,0167
15,00	18,6	0,0250	17,50	7,81	0,0178
14,50	22,4	0,0268	17,00	9,22	0,0190
14,00	27,1	0,0288	16,00	13,0	0,0217
13,50	23,1	0,0311	15,00	18,6	0,0249
13,00	40,7	0,0337	14,00	27,1	0,0288
12,50	50,6	0,0367	13,00	40,7	0,0337

LITERATUR

1. *P. Gombás*, ZS. f. Phys. **121**, 523, 1943. Man vgl. weiterhin auch *P. Gombás*, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 96 ff., Springer, Wien, 1949; im folgenden als I zitiert.
2. Man vgl. I, S. 48 ff.
3. Man vgl. I, S. 109.
4. *H. Jensen*, ZS. f. Phys. **101**, 141, 1936.
5. Man vgl. *P. Gombás*, ZS. f. Phys. **121**, 523, 1943, sowie I.

РЕШЕНИЕ ВКЛЮЧАЮЩЕГО В СЕБЕ КОРРЕЛЯЦИЮ ОСНОВНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ АТОМА ПРИ ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ОТ НУЛЯ ДАВЛЕНИЯХ

П. ГОМБАШ

Резюме

Определяются решения включающего в себе корреляцию основного статистического уравнения атома, для инертных газов Ne, Ar, Kr, Xe, для положительных ионов алкали Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и для отрицательных ионов галогенов F^- , Cl^- , Br^- , I^- , при отличающихся от нуля давлениях.



ОБЗОР КНИГ — REVIEWS OF BOOKS — BUCHBESPRECHUNGEN

Hans Falkenhagen: Elektrolyte, 2. Aufl. (S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1953), XI + 263 Stn, mit 94 Abbdgn.

Seit dem ersten Erscheinen der wohlbekannten und geschätzten Monographie von Prof. Falkenhagen sind mehr als 20 Jahre verstrichen. Der Verfasser war unter den ersten, die an der Ausarbeitung der Debye-Hückelschen Theorie der interionischen Wechselwirkungen mitgewirkt hatten, und schon die erste Auflage konnte über weitgehende Erfolge dieser Theorie berichten. Seither hat die Theorie eine weitere Vertiefung in Einzelfragen sowohl als auch wesentliche Erweiterungen erfahren, an denen der Verfasser ebenfalls dauernd aktiven Anteil hatte. Auch das experimentelle Kontrollmaterial weist weitgehende Verfeinerung und Erweiterungen auf. Somit ist eine Neudarstellung des ganzen Fragenkomplexes von autoritativer Seite sehr zu begrüßen. Prof. Falkenhagen hat sich dieser Aufgabe auf gründliche und elegante Weise entledigt, was in Anbetracht der verhältnismässig geringen zur Verfügung stehenden Seitenzahl schon an und für sich als bedeutende Leistung zu schätzen ist, andererseits aber die Beschränkung auf die von der Theorie erfassten Erscheinungen verständlich macht. Eine Darstellung der Fragen der ersten Hydratationsenergien und der partiellen Molvolumina z. B., die im Hinblick auf die Struktur der Solvathüllen der Ionen von Wichtigkeit sind, hätte wohl den vorgegebenen Rahmen gesprengt.

In den ersten Kapiteln werden nach einleitenden Bemerkungen über Elektrolyte die allgemeinen thermodynamischen Grundlagen, die Theorie der idealverdünnten Lösungen von M. Planck, und die wichtigsten Ergebnisse der klassischen Theorie elektrolytischer Lösungen und ihre Gültigkeit für schwache Elektrolyte auf insgesamt 33 Seiten in meisterhafter Knappheit und Klarheit, im wesentlichen jedoch auf die folgenden Erörterungen zugespitzt, dargestellt. In den Kapiteln V und VI folgt eine Besprechung der sogenannten Anomalien starker Elektrolyte, zunächst in thermodynamischer Hinsicht. Die empirische Aktivitätstheorie von G. N. Lewis, die Thermodynamik der Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten, sowie eine Zusammenfassung der experimentell gefundenen Gesetzmässigkeiten für die Aktivitätskoeffizienten in verdünnten wässrigen Lösungen werden gegeben, sodann die Leitfähigkeitsanomalien besprochen, Feldstärkeeffekt und Dispersionseffekt mitinbegriffen. Hier ist die ausführlichere Erörterung der Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen, die auch in den späteren theoretischen Kapiteln mehr als sonst üblich berücksichtigt werden, sehr zu begrüßen.

Kapitel VII ist der Darstellung der Grundlagen der Debye-Milnerschen Theorie starker Elektrolyte gewidmet. Begriff und Eigenschaften wie Dicke und Relaxationszeit der Ionenwolke werden hier besonders klar abgeleitet. Es folgt ein Kapitel über die Thermodynamik der starken Elektrolyte nach der Debye-Hückel-Theorie und die experimentelle Prüfung ihrer, auf den osmotischen Koeffizienten, Aktivitätskoeffizienten, die Löslichkeitsbeeinflussung und die Verdünnungswärme bezüglichen Grenzesetze. An experimentellem Material wird natürlich nur eine verhältnismässig kleine Auswahl gebracht, das aber durchaus nach dem gegenwärtigen Stand ergänzt erscheint und die Grenzen der Leistungsfähigkeit der ursprünglichen Theorie klar hervortreten lässt.

Weitaus am umfangreichsten ist Kapitel IX, der Theorie der Leitfähigkeit von Debye-Hückel-Onsager-Falkenhagen gewidmet. Interessant ist der Aufbau dieses Kapitels, indem zunächst die allgemeine Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante ausführlich und gründlich abgeleitet werden, und die Leitfähigkeit in stationären Feldern nach der Theorie von Onsager als Spezialfall behandelt wird. Hier wird das umfangreiche, zum Teil ganz neue experimentelle Material zur Überprüfung reichlich herangezogen und einheitlich

auch tabellarisch dargestellt. Auf diesem, des Verfassers eigenstem Arbeitsgebiet, fühlt man vielleicht am meisten die persönliche Note, bzw. den sicheren Überblick, was diesen Beitrag auch gegenüber anderen monographischen Bearbeitungen besonders wertvoll erscheinen lässt. Es wird hier ferner der Wiensche Feldstärkeffekt behandelt und die quantitative Theorie von Wilson ausführlich dargestellt. Das Kapitel schliesst mit einer kurzen Besprechung des Wienschen Dissoziationsspannungseffektes. Leser, die mehr auf physikalische Chemie eingestellt sind, würden wohl bei diesem letzten Punkt eine etwas weiter ausholende Behandlung begrüsst haben.

Das kurze Kapitel X erörtert das von dem Verfasser und seinen Mitarbeitern auf Grund der allgemeinen Theorie abgeleitete Grenzgesetz der Viskosität starker Elektrolyte, sowie die Theorie der Diffusionskoeffizienten nach Onsager und Fuoss und die Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkung in dem Ausdruck des Diffusionspotentials nach Hermans. Besonders wertvoll erscheint Kapitel XI, das die Möglichkeiten der Ausdehnung der Theorie auf konzentriertere Lösungen behandelt. Nach einer kurzen Besprechung älterer Versuche wird der neueste Stand dieser Frage in Form der Theorie von Eigen und Wicke ausführlicher dargestellt. Die Leistungsfähigkeit der von diesen Autoren eingeführten neuen Verteilungsfunktion, die das Eigenvolumen der hydratisierten Ionen nicht nur durch ihre Radien, sondern auch durch maximale räumliche Besetzungszahlen berücksichtigt, wird eindrucksvoll gezeigt. Es ist wieder interessant, dass die frühere Weiterentwicklung der Debye-Hückel-Theorie, die nur die endlichen Ionenradien zu berücksichtigen versucht hat, als Spezialfall der neueren Theorie abgeleitet wird. Behandlung der Fragen der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante auf Grund der neuen Verteilungsfunktion knüpfen sich wieder an den Namen des Verfassers.

Schliesslich wird in Kapitel XII die Theorie der Mischungen sehr verdünnter starker Elektrolyte nach Onsager und Fuoss, beruhend auf der Anwendung der Matrizentheorie, dargestellt.

Die Kunst des Verfassers zeigt sich nicht nur in der überall klaren Darstellung des umfangreichen und trotz der sich auferlegten Beschränkungen weitverzweigten Materials, sondern auch in dem Umstand, dass die in der ursprünglichen Literatur oft recht verschiedenen Ableitungen hier auf einheitlicher Basis gegeben werden, wodurch der mathematische Aufbau des ganzen Werkes verhältnismässig leicht zu verfolgen ist. Die wohlerwogene Ökonomie von kurzen Wiederholungen, wodurch lästige Rückberufungen zum grössten Teil vermieden werden, tragen auch dazu bei, das Buch zu einer genussreichen Lektüre zu gestalten.

Géza Schay

DECADE LIGHT ATTENUATOR

By
L. JÁNOSSY and ZS. NÁRAY

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS, BUDAPEST

(Received 8. XI. 1954)

A light attenuator is described which consists of a number of magnifying stages placed in succession. Details of the construction and the results of calibration are given. The attenuator is suitable for the reduction of the incoming intensity by factors of 10, so that output intensities 10^{-n} times input intensity with $n = 1, 2, \dots, 9$ can be obtained. The various attenuation factors can be obtained by placing lenses and diaphragms into fixed positions without changing the positions of either the input or output diaphragm.

Methods for producing small light intensities can be divided into two:

- a) Construction of light sources themselves emitting small intensities [1], [2];
- b) Reduction of the light intensity of a usual source to the required small intensity by means of an attenuator [3], [4], [5].

It is often convenient to have an arrangement with help of which it is possible to vary the intensity of the output by many orders of magnitudes

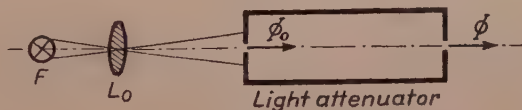


Fig. 1

without having to change the position of the output or input diaphragm of the attenuator.

We have built such an arrangement in which the light intensity can be easily varied by factors of 10 in the range from full intensity down to its 10^{-9} -th part through simple manipulations without altering the in- or output of the arrangement.

§1. In the following we describe the apparatus developed by us for producing low light intensities. Considering the character of our apparatus, it may be ranged in group b) as the light intensity Φ_0 emitted from source F is reduced in it to the desired value Φ (Fig. 1).

The picture of the diaphragm B' (see Fig. 2) is focused by means of a lens L with N -fold linear magnification on the plane of the diaphragm B'' , so that the total light energy falling on the diaphragm B' passes through the lens

L. The light energy per unit area in the image will naturally be lower than the light energy per unit area in the diaphragm which serves as object; the attenuation of the intensity in an ideal case being namely exclusively determined by the ratio of the surface of the object to the surface of the image. If we denote by F' the surface of the first diaphragm, the image surface will be $N^2 F'$ and the ratio of the light energy per unit area of object and image is given by $\frac{1}{N^2}$. Accordingly, the quotient of the light energy Φ'' passing through the exit

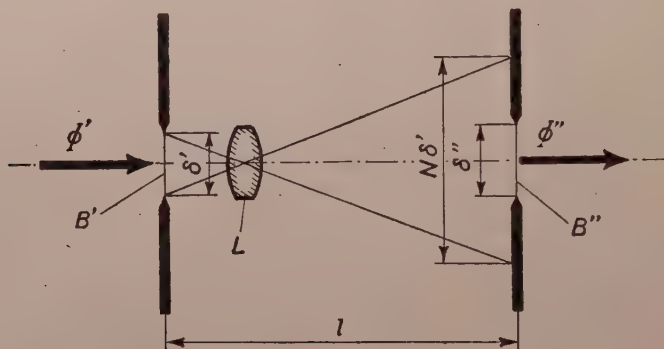


Fig. 2

diaphragm B'' of surface F'' , and of the energy Φ' flowing in through the entrance diaphragm B' can be written

$$\kappa' = \frac{\Phi''}{\Phi'} = \frac{1}{N^2} \frac{F''}{F'} \quad (1)$$

Thus we see that for $N > 1$ the magnifying stage shown in Fig. 2 may be regarded as a light attenuator suitable for our purposes. Correspondingly, we denote κ' the attenuation factor of the stage shown in Fig. 2.

The above considerations, however, have to be supplemented to a certain degree. In our treatment, namely, we assumed ideal conditions, disregarding both the imaging faults and absorption and reflection losses of the lens L . In the following deviations arising under actual conditions will be referred to only shortly; we return, however, to the role of the absorption and reflection losses of the lens in § 2.

In determining the attenuation factor we assumed that, if the intensity distribution is homogeneous in diaphragm B' , the intensity of the image produced in the plane of diaphragm B'' will be also constant. In practice, however, this condition is not satisfied and thus the light attenuation factor can only approximately be calculated from equ. (1).

Defining the losses w due to the lens L as the ratio of the light energy emerging from the lens to the light energy incident on it we get from equ. (1), considering also the absorption and the reflection losses of the lens,

$$\kappa = \frac{w}{N^2} \left(\frac{\delta''}{\delta'} \right)^2, \quad (2)$$

where δ' and δ'' are the diameters of the diaphragms B' and B'' resp., the diaphragms being for practical reasons circular.

As already mentioned, it is desirable to construct the light attenuator in such a way that the attenuation factor should be variable by decades. For this purpose the stage shown in Fig. 2 is followed by a similar one; the entrance diaphragm of the second stage is identical with the exit diaphragm of the preceding stage. Placing n stages in succession, the ratio of the energy passing through the exit diaphragm of the last stage to the energy passing through the entrance diaphragm of the first stage, i. e. the resulting attenuation factor can be written, making use of equ. (2),

$$\kappa_r(n) = \frac{w_1}{N_1^2} \cdot \frac{w_2}{N_2^2} \cdots \frac{w_n}{N_n^2} \left(\frac{\delta_{n+1}}{\delta_1} \right)^2, \quad (3)$$

where the indices 1, 2, ..., n denote the quantities relating to the corresponding stages. Thus, by varying the number of stages, the resulting attenuation factor can be varied in steps corresponding to the attenuation factor of one stage. As can be seen from relation (3), the light attenuator of n stages may be regarded as one single stage with a resulting magnification $N_r = N_1 \cdot N_2 \cdots N_n$, the diameter of its entrance diaphragm being δ_1 , that of its exit diaphragm δ_{n+1} , with an absorption and reflection loss of $w_r = w_1 \cdot w_2 \cdots w_n$.

In case of stages connected in series the diameters of the intermediate diaphragms have no effect on the attenuation of the light. These diaphragms, however, play an important role; by choosing namely their diameters suitably small, the cone of rays leaving the output of one stage can be made not to exceed the diameter of the lens in the next stage. Thus the value of the attenuation factor is not influenced by losses due to the geometry. At the same time the diaphragms separate the individual stages and decrease the effect of the scattered light which, at very small values of the attenuation factor, would considerably exceed the intensity to be produced. Since the stages are to be used as well in series, so as to enable us to vary the attenuation factor, the exit diaphragm of one stage has to be made identical with the entrance diaphragm of the next one; the entrance and exit diaphragms of each stage should be equal in diameter. Consequently, the attenuation obtained through one stage is solely determined by the magnification N . The maximum value of magnification to be attained practically is determined by the lower limit of the focal length of the lens forming the image and by the maxi-

minimum length of one stage, respectively. From a practical point of view smaller attenuation factors can be obtained only through the resulting attenuation of several stages put in series. In this way we succeed at the same time in adjusting the attenuation factor to the desired value.

The light attenuator is operated according to the diagram in Fig. 1. The light source is focused by means of lens L_0 on the entrance diaphragm of the system. So as to fulfill here as well the conditions mentioned in connection with the intermediate stages, we have to ensure that the intensity distribution of the image formed by means of the lens L_0 on the entrance diaphragm of the system should be homogeneous. We note that, in case of a given light source F , the lens L_0 (see Fig. 1) has of course a very strong effect on the light energy Φ_0 flowing through the first diaphragm, and therefore special care has to be taken in the course of the measurement to keep the value of Φ_0 constant by maintaining the relative positions of light source, lens L_0 and light attenuator.

In connection with the generalization of equ. (2) to n stages the question may arise, to what extent the value of the resulting attenuation factor κ_r can be reduced by increasing the number of stages. It has been stated above that the light attenuator consists of several stages arranged in series and thus can be regarded as a system with the resulting magnification N_r . Increasing the number of stages, that is, for increasing values of N_r , diffraction effects become greater increasing the inhomogeneity of the intensity distribution of the images on each diaphragm. In other words, if the resulting magnification exceeds a certain limit, the variation of the resulting attenuation factor will be comparatively small. Apart from this, however, the resulting attenuation factor can in principle be made arbitrarily small.

Concerning the absorption and reflection loss of the lens, the imaging faults and the resulting magnification mentioned above, we note that — though theoretical considerations have also been taken into account in devising the light attenuator — calibration measurements were made to determine the resulting attenuation factor κ_r of our arrangement.

§ 2. The design of an apparatus with a variable attenuation factor can be generally based on either of two principles:

1. To attain a given attenuation factor with a minimum length of apparatus,
2. To develop an apparatus of a length independent of the value of the attenuation factor.

To enable us to vary the attenuation factor in case (1) as well by stages, the apparatus has to be built up of n uniform stages, each of a length l , of magnification N , and with an absorption and reflection loss w of the lens. The total length of the apparatus will thus be

$$S = nl.$$

As the resulting attenuation factor

$$\kappa_r = \frac{w^n}{N^{2n}}$$

is given, the length of the apparatus can be expressed, by making use of the relation between magnification by stages, stage-length and focal length f of the lens

$$l = f \frac{(N+1)^2}{N}$$

by

$$S = nl = f \frac{(N+1)^2 \log \kappa_r}{N [\log w - 2 \log N]}, \quad (4)$$

provided that the entrance and exit diaphragms of the individual stages, and thus of the whole attenuator are equal in diameter. The minimum length of the attenuator for given attenuation factor and focal length is obtained by minimizing equ. (4). From this follows that

$$w = N_{opt}^2 e^{-\frac{2(N_{opt}+1)}{N_{opt}-1}} \quad (5)$$

must hold between the optimum magnification N_{opt} employed and the absorption and reflection losses of the lens. At the same time the minimum value of the total length of the attenuator is given by

$$S_{opt} = \frac{f \log \kappa_r}{2} \frac{1 - N_{opt}^2}{N_{opt}} \quad (6)$$

It should be noted that, for given w , the attenuation factor of one stage, and thus the steps in the variation of the resulting attenuation factor are determined by the value of N_{opt} . Thus for the value of κ_r only an integer power of $\frac{w}{N_{opt}^2}$ can be chosen. E. g., using lenses of focal length $f = 5$ mm and of absorption and reflection loss $w = 0.88$, the total length of an attenuator with a resulting attenuation factor $\kappa_r = 10^{-9}$ will be $S_{opt} = 220$ mm.

A light attenuator constructed according to the above considerations has the advantage that it does not require much room, on the other hand, however, it is highly disadvantageous that, by varying the attenuation factor, the total length of the apparatus, that is, the position of entrance diaphragm and exit diaphragm respectively has to be altered. Moving namely the entrance diaphragm,

the light source F and the optical system L_0 focusing the light source must necessarily be re-adjusted, resulting in loss of time, and endangering the reproducibility of the measurements. A similar disadvantage arises if the position of the exit diaphragm of the light attenuator is changed. The use of an apparatus of such construction is therefore indicated mainly in a case where the requirement of minimum space is decisive, and where the attenuation factor is not often adjusted. The above calculations, however, may serve as information also when considering an attenuator with an attenuation factor independent of the length of the apparatus.

Considering the purpose of our measurements, an arrangement according to 2. seems to be more suitable. In this case the total length of the light attenuator is given by the sum of the lengths of stages required for producing the minimum attenuation factor.

Our intention was to vary the resulting attenuation factor of the apparatus by orders of magnitude in the region 10^{-1} to 10^{-9} . Accordingly, the apparatus had to be built up from stages with attenuation factors of 10^{-1} and 10^{-2} . The latter requirement means that the optimum magnification cannot be employed in the stages, and thus the total length of the arrangement exceeds the value calculated from (6). The stages of attenuation 10^{-1} and 10^{-2} were made in different lengths so as to attain that the total length of the apparatus should be independent of the resulting attenuation factor. Especially for higher values of the attenuation factor it was desirable from a technical point of view to apply also stages with an attenuation of unity, and to supplement by these the shortened stages bringing about the actual attenuation, thus obtaining a suitable length of attenuator required in case of minimum attenuation factors.

The scheme of the light attenuator can be seen in Fig. 3 adjusted for attenuation factors belonging to the above region. In the figure all essential data of the arrangement are given. For the individual stages of attenuation (10^{-1} and 10^{-2} resp.) the value of the nominal magnification (3,16 and 10-fold resp.) is given. By a slight reduction of this value, the effect of absorption and reflection losses of the lens can be compensated and thus the attenuation factors of the stages can be adjusted to the round value required. We note that for the schematic representation of imaging in a vertical direction a scale considerably differing from that in the horizontal direction was used. As already mentioned, in some cases ($\kappa = 10^{-5} - 10^{-1}$) twofold imaging was carried out inside one stage. To avoid losses due to the geometry of the arrangement in the latter cases, the second lens was 40 mm in diameter, while the lenses or lens systems of the rest of the stages were 8 mm in diameter. In stages of twofold imaging the position of the image arising as a result of the first imaging is indicated by a dashed line.

Comparing our apparatus — in the case when $\kappa = 10^{-9}$ — with the data of the example referred to when attenuation by varying the length of the appa

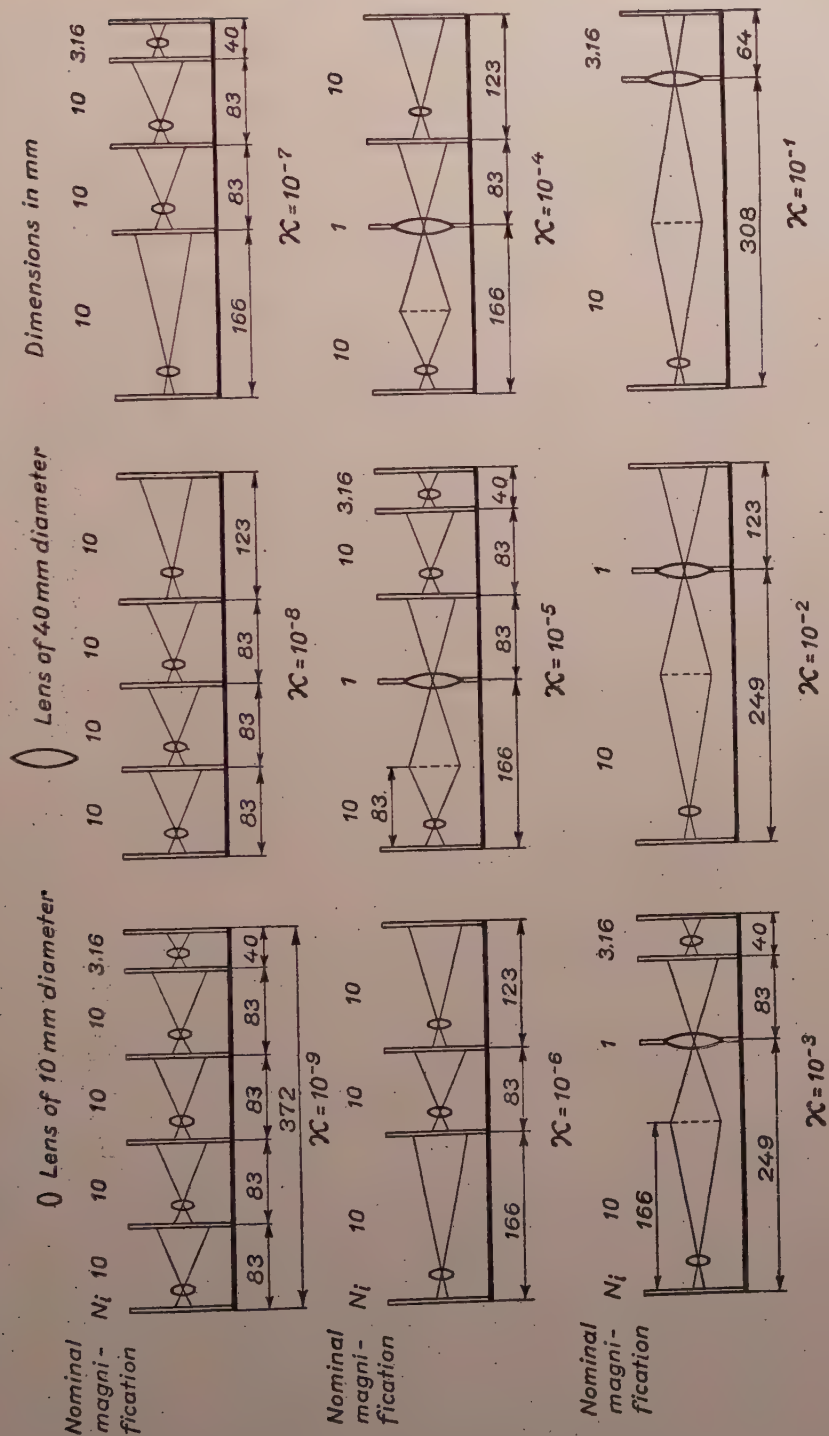


Fig. 3

ratus was discussed, it can be seen that the length of our arrangement somewhat exceeds the optimum length. This disadvantage, however, is compensated by the advantages that the resulting attenuation factor is variable in stages by orders of magnitude, and that the positions of entrance and exit diaphragms of the apparatus do not change.

§ 3. The apparatus described above was checked in two steps: On the one hand, the attenuation factor of each stage was adjusted to the required value, on the other, by arranging the individual stages in series according to Fig. 3 the resulting attenuation factor was determined.

Both series of measurements were carried out by means of a photomultiplier type RCA931-A, making use of that property of the multiplier — checked by several authors ([4], [6]) — that inside an error limit of 3 per cent its anode current is proportional to the intensity of the light incident on the photocathode. In the course of the measurements special care was being taken that the light to be measured always fell on the same point of the photocathode of the multiplier, thus eliminating the dependence on position of the sensitivity of the photocathode [7].

The attenuation of the stages was adjusted in such a way that by putting the multiplier directly behind the entrance diaphragm and exit diaphragm respectively of the stage, we measured the corresponding values of the anode current of the multiplier. Slightly changing the positions of the focusing lenses from their calculated positions, the ratio of the anode currents measured behind the exit diaphragm and entrance diaphragm can be made to correspond to the desired attenuation factor of the stage. Taking into account the value of 3% given for the inaccuracy of the linearity of the multiplier, the inaccuracy of the adjusting measurement was 4 per cent.

In measuring the resulting attenuation factor we investigated, after having determined the input intensity Φ_0 , the output intensity $\Phi(x_r)$ as a function of the resulting attenuation factor. In the choice of the intensity Φ_0 there are two circumstances to be considered. Firstly, the intensity Φ_0 must be chosen sufficiently high, so that even in case of the minimum resulting attenuation factor the signal on the anode of the multiplier brought about by the output intensity $\Phi(10^{-9})$ should exceed considerably the dark- and noise current; secondly, the input intensity must not be so high that, while measuring it, the uniformity of the stage voltage is disturbed by currents which, as a result of the signal, are flowing through the last stages of the multiplier or so that various fatigue effects arise. To reduce the dark current of the multiplier we used defocusing and a shield on the outer surface of the glass bulb connected to a suitable voltage [8] in the course of these measurements.

In order to reduce the values of the noise voltage a selective amplifier system was used in the course of the measurement according to the circuit diagram shown in Fig. 4.

For the purpose of checking the light attenuator a $Hg-Cd$ spectral lamp was used as light source fed by an alternating current of 519 c. p. s. from a power amplifier which was controlled by an oscillator. As a result of illumination we got a sine-shaped signal of 1038 c. p. s. of comparatively small distortion on the anode of the multiplier. Amplifying this signal in a selective amplifier tuned to 1038 c. p. s. it is transmitted to a wide-band amplifier. The gain of the wide-band amplifier is variable in 5 stages from 1 to $3 \cdot 10^3$. The signal appearing on the wide-band amplifier output — being proportional to the light energy falling on the multiplier — is measured by means of a valve voltmeter.

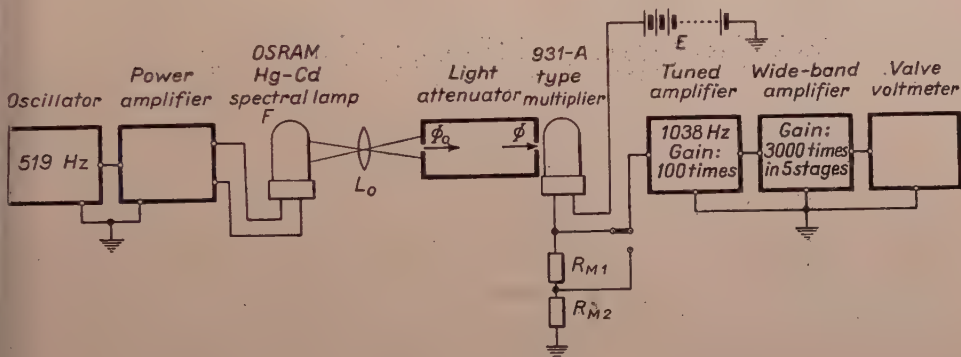


Fig. 4

The wide range of measurements covering nine orders of magnitude was at least in part made possible by regulating the gain of the wide-band amplifier. Since, however, in this way only the first 5 orders of magnitude ($\kappa = 10^{-1} - 10^{-5}$) could be controlled, during these measurements the multiplier was operated at an anode potential of $E = 450$ Volt, and the further measurements were then carried out — in order to ensure an increased amplification of the multiplier — at an anode potential of $E = 1100$ volt. The increase in the current amplification of the multiplier was determined in such a way that we measured the intensity — in our case $\Phi(10^{-5})$ — corresponding to one attenuation factor both at the low and at the increased anode potential. From the ratio of the readings thus obtained the increase in the current amplification of the multiplier could be determined. In the course of the measurement care was being taken to prevent over-drive in the first stage of the tuned amplifier. Accordingly, the anode resistance of the multiplier was divided up between R_{M1} and R_{M2} in the proportion 1 : 75.

The results of our measurements are shown in Fig. 5. The measurements were carried out in the region from $\kappa = 10^{-1}$ to 10^{-7} with an inaccuracy of about

6%. For resulting attenuation factors of 10^{-8} and 10^{-9} resp. the above rate of error increased by a factor 1.5.

Thanks are due to *J. Kmetyó* for his valuable help in the designing of the mechanical parts of the apparatus; to *J. Bakos* for conscientious work and

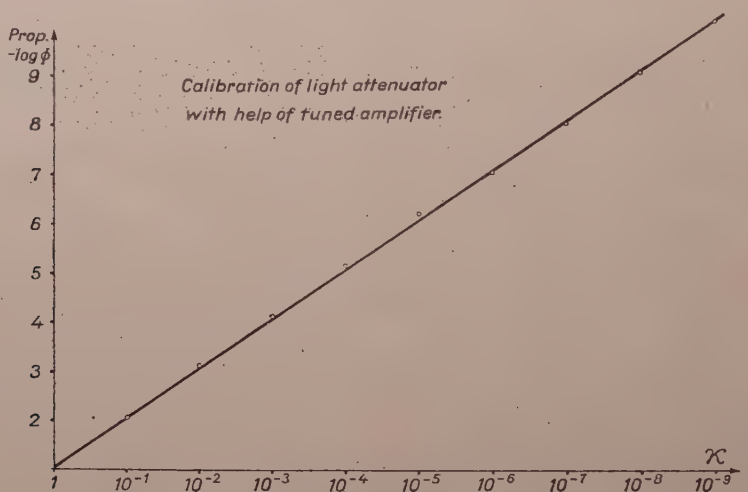


Fig. 5

useful suggestions, as well as to *G. Kurtha* and *Gy. Baán* for careful execution of the apparatus.

REFERENCES

1. Ш. Ф. Родионов и А. Л. Ошерович, ДАН, **74**, 461, 1950.
2. M. Blau and I. Fever, Journ. Opt. Soc. Am., **36**, 576, 1946.
3. P. S. Faragó and E. F. Pócsa, Műgyetemi Közl., **1**, 10, 1949.
4. R. W. Engstrom, Journ. Opt. Soc. Am., **37**, 420, 1947.
5. G. Blet, Revue d'Optique, **32**, 204, 1953.
6. L. Colli, V. Facchini and A. Rossi, Nuovo Cimento, **11**, 255, 1954.
7. Zs. Náray, Magy. Fiz. Folyóirat, **3**, 1, 1955, Acta Phys. Hung. **4**, 255, 1955.
8. Zs. Náray, Acta Phys. Hung. **5**, 159, 1955.

ДЕКАДНЫЙ СВЕТО-РЕГУЛЯТОР

Л. ЯНОШШИ и Ж. НАРАИ

Резюме

В статье дается описание свето-регулятора, состоящего из серии последовательных увеличительных систем. Подробно опишем построение свето-регулятора и результаты контроля. Регулятор может уменьшать входную интенсивность по декадам так, что можно получить интенсивности 10^{-n} , $n = 1, 2, \dots, 9$. Получение разных интенсивностей осуществляется передвижением линз и диафрагм без изменения входной и выходной диафрагм.

ERHALTUNGSGESETZE UND QUANTENMECHANISCHE OPERATOREN

Von
P. ROMÁN

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER ROLAND-EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von K. F. Novobátzky. — Eingegangen: 9. XII. 1954)

Es wird gezeigt, dass man im Rahmen des Noetherschen Variationsverfahrens zur Herleitung von Erhaltungsgesetzen die Operatoren der Punktquantenmechanik und der Quantentheorie der Wellenfelder einheitlich definieren kann. Die dynamischen Operatoren kann man auch im Falle einer Lagrange-Funktion höheren Grades eindeutig konstruieren.

§ 1. Einleitung

Das dynamische Verhalten eines Systems wird in der Quantentheorie durch geeignete Operatoren eindeutig charakterisiert. Dies trifft sowohl in der gewöhnlichen Punktquantenmechanik als auch in der Quantentheorie der Wellenfelder zu. Es besteht jedoch ein grosser Unterschied nicht nur in der Form, sondern auch in der *Definition* dieser Grössen, einerseits in der Punktquantenmechanik, andererseits in der Quantentheorie der Wellenfelder.

In der Punktquantenmechanik definieren wir den Impuls (der dort als kanonische Variable auftritt) meist durch den Differentialoperator*

$$\hat{P}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}$$

Den Hamiltonschen Operator (Operator der Energie) lesen wir gewöhnlich aus der reduzierten dynamischen Gleichung

$$\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} + \hat{H} \right) \psi = 0$$

ab. Den Bahndrehimpulsoperator konstruieren wir aus den Operatoren des Impulses und den Koordinaten in Analogie zum klassischen Muster, z. B.

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} (x_2 \partial_3 - x_3 \partial_2)$$

*Die den klassischen Grössen entsprechenden Operatoren bezeichnen wir mit einem übergesetzten Haken.

Der Spinoperator wird am besten nach *H. Weyl* [1] konstruiert, indem man feststellt, wie sich die Zustandsfunktion bei einer infinitesimalen Drehung des Koordinatensystems um eine Achse transformiert. Es ändere sich z. B. bei einer Drehung um die Z-Achse um einen Winkel $\delta\varphi$ die Zustandsfunktion um

$$\delta\psi = I^{12} \psi \delta\varphi,$$

wo I^{12} die Matrix der entsprechenden Drehung bedeutet. Dann wird der Spinoperator als

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{i} I^{12}$$

definiert. Endlich erhalten wir den Viererstrom, indem wir aus der Wellengleichung und ihrer adjungierten eine Kontinuitätsgleichung bilden von der Form

$$\partial_\mu j_\mu = 0.$$

In j_μ sind bilineare Kombinationen von ψ und $\bar{\psi}$ enthalten. j_μ bedeutet eigentlich die Dichte des Erwartungswertes für Strom und Ladung, und gewöhnlich begnügt man sich auch damit, ohne daraus den Operator des Viererstromes explizit anzugeben.

Gänzlich anders liegen die Verhältnisse in der Quantentheorie der Wellenfelder. Dort definiert man zweckmässig zuerst den klassischen «metrischen» Energie-Impulstensor $T_{\mu\nu}$ (siehe z. B. *D. Hilbert* [2], *L. Rosenfeld* [3], *F. Belinfante* [4], sowie für Verallgemeinerungen für den Fall höherer Ableitungen in der Lagrange-Funktion *G. Marx* [5]). Daraus erhalten wir die klassische Feldenergie als

$$H = - \int T_{44} dV, \quad (dV = dx_1 dx_2 dx_3),$$

den klassischen Feldimpuls als

$$P_k = \frac{1}{ic} \int T_{4k} dV$$

und den klassischen Drehimpuls als

$$M_z = \frac{1}{ic} \int (x_1 T_{24} - x_2 T_{14}) dV, \quad \text{u. s. w.}$$

Aus letzterem lässt sich, wie zuerst *L. Rosenfeld* [3] gezeigt hat, der Bahndrehimpuls L eindeutig abspalten und der übrigbleibende Teil S wird als Spin gedeutet (Das Verfahren wurde im Falle höherer Ableitungen von *G. Marx* [5] verallgemeinert.) — Endlich definiert man als Viererstrom die Grösse

$$s_\mu = \frac{ie}{\hbar} \int \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_\mu \psi^a} \psi^a - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_\mu \psi^{a*}} \psi^{a*} \right) dV,$$

man zeigen kann, dass im Falle von Eichinvarianz erster Art die Kontinuitätsgleichung

$$\partial_\mu s_\mu = 0$$

besteht.

Nun führt man die kanonisch konjugierten Feldfunktionen π^a ein. Man unterwirft die π^a und ψ^a den kanonischen Vertauschungsrelationen und macht damit diese zu Operatoren. Wenn man diese in die oben erhaltenen Ausdrücke für Energie, Impuls, Drehimpuls und Strom einführt, erhält man die gesuchten quantenmechanischen Operatoren des Feldes.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es zu zeigen, dass es möglich ist, die genannten dynamischen Grössen *einheitlich* zu definieren und dann durch Spezialisierung auf die Punktquantenmechanik bzw. auf die Quantentheorie der Wellenfelder die oben aufgeführten konventionellen Operatorenformen zu erhalten. Dazu ist nur nötig, das Erhaltungsgesetz der betreffenden Grösse in allgemeiner Form aus einer Lagrange-Funktion herzuleiten. Dies hat, wie wir sehen werden, die Gestalt

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} F_\mu[\mathcal{L}] = 0 \quad (1)$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{ic} F_4[\mathcal{L}] + \operatorname{div} F_k[\mathcal{L}] = 0, \quad (1a)$$

Integrieren wir über den ganzen Raum, so erhalten wir mit Hilfe des Gauss'schen Satzes*

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{ic} \int F_4[\mathcal{L}] dV = 0. \quad (2)$$

Damit wird aber eine Grösse

$$\frac{1}{ic} \int F_4[\mathcal{L}] dV \quad (3)$$

definiert, die im Falle von speziellen Erhaltungsgesetzen aus dimensionellen Gründen als Impuls, Energie, Bahndrehimpuls, Spin bzw. Viererstrom angesprochen werden kann. Konkretisiert man nun die Lagrange-Funktion als die der Feldtheorie bzw. der Punktquantenmechanik, so bekommt man aus (3) die entsprechenden Operatoren.

* Das Oberflächenintegral verschwindet in der Feldtheorie zufolge der Randbedingungen und in der Punktquantenmechanik wegen der Normierbarkeit.

In § 2 werden wir zeigen, wie man mit Hilfe der Noetherschen Ideen alle möglichen Erhaltungsgesetze in der Form (1) bekommen kann. In § 3 konkretisieren wir die gemäss (3) erhaltenen allgemeinen Definitionen auf den Fall der Quantentheorie der Wellenfelder bzw. der Punktquantenmechanik. In § 4 zeigen wir endlich, dass das genannte Verfahren zur Herleitung der Erhaltungsgesetze auch im Falle einer Lagrange-Funktion höheren Grades anwendbar ist.

§ 2. Herleitung der Erhaltungsgesetze und allgemeine Definition der dynamischen Grössen

Zunächst charakterisieren wir kurz das allgemeine Verfahren von *E. Noether* [6] zur Herleitung von Erhaltungsgesetzen. Eine modernere Fassung desselben wird von *E. L. Hill* [7] gegeben. (Vergl. auch [8] und [9].) Zuerst beschränken wir uns auf eine Lagrange-Funktion erster Ordnung. Diese das dynamische Verhalten des Systems beschreibende Lagrange-Dichte sei

$$\mathcal{L}(x_\mu, \psi^a, \psi_\mu^a). \quad (4)$$

Sie enthält also ausser der expliziten Abhängigkeit von den Koordinaten die variierenden Funktionen ψ^a sowie deren erste Ableitungen $\psi_\mu^a \equiv \partial_\mu \psi^a$. (Da wir uns nicht auf die Feldtheorie beschränken, bedeuten die ψ^a nicht unbedingt *Feldfunktionen*, s. später.) Wir bedienen uns folgender Bezeichnungen: griechische Indizes μ, ν, \dots laufen von 1 bis 4, lateinische k, l, \dots von 1 bis 3. Griechische obere Indizes α, β, \dots bezeichnen die Komponenten der zu variierenden Funktion und laufen von 1 bis N . Über alle doppelt vorkommenden Indizes ist zu summieren.

Die Bewegungsgleichungen des Systems erhält man aus dem Variationsprinzip

$$I = \text{extr.}$$

mit

$$I = \int_R \mathcal{L}(x_\mu, \psi^a, \psi_\mu^a) dx,$$

$$dx = dx_1 dx_2 dx_3 dx_4$$

zu

$$[\mathcal{L}]_\alpha \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi^a} - \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} = 0, \quad a = 1, 2, \dots, N. \quad (5)$$

unterwerfen wir nun das System aller Variablen einer allgemeinen (infinitesimalen) Transformation

$$x'_\mu = x_\mu + \delta x_\mu, \quad (6a)$$

$$\psi'^\alpha = \psi^\alpha + \delta \psi^\alpha. \quad (6b)$$

Definieren wir dann \mathcal{L}' als

$$\mathcal{L}'(x', \psi'(x'), \psi'_\mu(x')) dx' \equiv \mathcal{L}(x, \psi(x), \psi_\mu(x)) dx. \quad (6c)$$

Fordern wir nun, dass die Bewegungsgleichungen (5) gegenüber der Transformation (6) invariant seien. Dann muss, abgesehen von einer unwesentlichen raumzeitlichen Divergenz, die Funktionalform von \mathcal{L}' mit der von \mathcal{L} übereinstimmen,* und wir haben

$$\mathcal{L}(x', \psi'(x'), \psi'_\mu(x')) dx' = \mathcal{L}(x, \psi(x), \psi_\mu(x)) dx. \quad (7)$$

Integrieren wir beide Seiten über das entsprechende Gebiet R bzw. R' , so erhalten wir bis auf Glieder erster Ordnung die (formale) Funktionalvariation

$$\delta I \equiv \int_{R'} \mathcal{L}(x + \delta x, \psi + \delta \psi, \psi_\mu + \delta \psi_\mu) dx' - \int_R \mathcal{L}(x, \psi, \psi_\mu) dx = 0. \quad (8)$$

Setzt man (6) ein, drückt dx' mit Hilfe der Jacobischen Determinante (berechnet ebenfalls bis zu Gliedern erster Ordnung) durch dx aus und entwickelt $\mathcal{L}(x + \delta x, \dots, \dots)$ in eine Taylorsche Reihe, so erhalten wir nach kurzer Rechnung:

$$\delta I = \int_R \left\{ \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left[\left(\mathcal{L} \delta_{\mu\nu} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^\alpha} \psi_\nu^\alpha \right) \delta x_\nu + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^\alpha} \delta \psi^\alpha \right] + \right. \\ \left. + [\mathcal{L}]_\alpha (\delta \psi^\alpha - \psi_\alpha^\alpha \delta x_\alpha) \right\} dx = 0. \quad (9)$$

(Es sei bemerkt, dass hierin $\partial/\partial x_\mu$ die «vollständige» partielle Ableitung, oft als D/Dx_μ bezeichnet, bedeutet, also

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} \right)_{\text{expl.}} + \psi_\mu^\alpha \frac{\partial}{\partial \psi^\alpha} + \psi_{\mu\nu}^\alpha \frac{\partial}{\partial \psi_\nu^\alpha}$$

ist.) Da nun $[\mathcal{L}]_\alpha$ infolge der Bewegungsgleichungen identisch verschwindet und das Integrationsgebiet willkürlich ist, bekommen wir aus (9) das «Erhaltungsgesetz»

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \left[\left(\mathcal{L} \delta_{\mu\nu} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^\alpha} \psi_\nu^\alpha \right) \delta x_\nu + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^\alpha} \delta \psi^\alpha \right] = 0, \quad (10)$$

* Genauer gesagt, beschränken wir uns sofort auf die Forminvarianz von \mathcal{L} .

oder mit der in der Einleitung eingeführten Bezeichnung

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} F_\mu [\mathcal{L}] = 0 \quad (11a)$$

mit

$$F_\mu [\mathcal{L}] = \left(\mathcal{L} \delta_{\mu\nu} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} \right) \delta x_\nu + \psi_\nu^a \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} \delta \psi^a. \quad (11b)$$

Dies definiert, wie gesagt, die Grösse

$$\frac{1}{ic} \int F_4 [\mathcal{L}] dV = \frac{1}{ic} \int \left(\mathcal{L} \delta_{4\nu} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} \psi_\nu^a \right) \delta x_\nu + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} \delta \psi^a dV. \quad (12)$$

Fassen wir verschiedene Transformationen (6) ins Auge, die aber die Bewegungsgleichungen invariant lassen sollen, so bekommen wir aus (10) verschiedene Erhaltungsgesetze, und (12) definiert wesensverschiedene dynamische Grössen. Wir wollen dies nun im einzelnen ausführen.

a) Impuls

Die Transformation (6) sei eine einfache Verschiebung des Koordinaten aumes, z. B.

$$x'_1 = x_1 + \delta x_1, \quad x'_2 = x_2, \quad x'_3 = x_3, \quad x'_4 = x_4; \quad \psi^{a'} = \psi^a,$$

wo δx_1 eine Konstante ist. Gl. (12) definiert dann die Grösse

$$P_1 = - \frac{1}{ic} \int \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} \psi_1^a dV. \quad (13)$$

Da \mathcal{L} die Dimension erg/cm^3 besitzt, ist P_1 von der Dimension g cm sec^{-1} und muss als Impuls angesehen werden. Ebenso erhalten wir allgemeiner

$$P_k = - \frac{1}{ic} \int \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} \psi_k^a dV. \quad (14)$$

b) Energie

Betrachten wir eine zeitliche Verschiebung:

$$x'_1 = x_1, \quad x'_2 = x_2, \quad x'_3 = x_3, \quad x'_4 = x_4 - ic \delta t; \quad \psi^{a'} = \psi^a$$

mit $\delta t = \text{const.}$ Laut (12) wird die Grösse

$$H = \int \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^a} \dot{\psi}^a - \mathcal{L} \right) dV \quad (15)$$

definiert. Die Dimension von H ist erg, also bedeutet H die Energie.

) Drehimpuls

Die Bewegungsgleichung sei invariant gegenüber einer Drehung. Die dazu gehörenden Transformationen lauten etwa

$$x' = x + y\delta\varphi, \quad y' = y - x\delta\varphi, \quad z' = z, \quad t' = t;$$

$$\psi^{a'} = \psi^a + \delta\psi^a = \psi^a + I_{a\beta}^{12} \psi^\beta \delta\varphi,$$

wo $\delta\varphi = \text{const.}$ der infinitesimale Drehungswinkel und I^{12} die Matrix der Drehung ist. Durch das entsprechende Erhaltungsgesetz wird die Grösse

$$M_z = \frac{1}{ic} \int \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} \psi_1^a y - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} \psi_2^a x + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} I_{a\beta}^{12} \psi^\beta \right) dV$$

mit der Dimension $\text{g cm}^2 \text{sec}^{-1}$ definiert. Diese sei sinngemäss als Drehimpuls gedeutet. (Durch zyklische Vertauschung erhalten wir die übrigen zwei Komponenten.)

Wir sehen, dass der Drehimpuls eindeutig in zwei Teile zerfällt: in einen vom Beziehungspunkt abhängigen *Bahndrehimpuls*

$$L_z = \frac{1}{ic} \int \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} \psi_1^a y - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} \psi_2^a x \right) dV, \quad (16)$$

und in ein *Spinmoment*, welches von der Drehung im ψ Raum herrührt:

$$S_z = \frac{1}{ic} \int \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} I_{a\beta}^{12} \psi^\beta dV. \quad (17)$$

Wir sehen, dass im Allgemeinen nur das totale Moment erhalten bleibt; doch in speziellen Fällen kann die Lagrange-Funktion schon gegenüber einer Drehung nur im Koordinatenraum invariant bleiben. Dann bleibt natürlich das Bahn- und Spinmoment schon separat erhalten.

e) Viererstrom

Die Lagrange-Dichte sei forminvariant gegenüber einer simultanen Eichtransformation erster Art (Drehung im isotopen Spinraum):

$$\psi^a \rightarrow \psi^a e^{i \frac{e}{\hbar} \Lambda},$$

$$\psi^{a*} \rightarrow \psi^{a*} e^{-i \frac{e}{\hbar} \Lambda}.$$

Die infinitesimale Form der Transformation lautet aber

$$\psi^{a'} = \psi^a + i \frac{e}{\hbar} \Lambda \psi^a,$$

$$\psi^{a*'} = \psi^{a*} - i \frac{e}{\hbar} \Lambda \psi^{a*}.$$

Also ist

$$\delta \psi^a = i \frac{e}{\hbar} \Lambda \psi^a, \quad \delta \psi^{a*} = -i \frac{e}{\hbar} \Lambda \psi^{a*}$$

mit $\Lambda = \text{const.}$ und ausser dem

$$\delta x_\mu = 0.$$

Dadurch wird der Viererstrom

$$s_\mu = \frac{ie}{\hbar} \int \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} \psi^a - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^{a*}} \psi^{a*} \right) dV \quad (18a)$$

und insbesondere durch (12) die Gesamtladung

$$\varepsilon = \frac{e}{\hbar c} \int \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} \psi^a - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^{a*}} \psi^{a*} \right) dV \quad (18b)$$

definiert.

§ 3. Die Operatoren der Punktquantenmechanik und der Quantentheorie der Wellenfelder

Nun stehen uns schon die durch \mathcal{L} ausgedrückten allgemeinen Formen der in Betracht kommenden dynamischen Grössen zur Verfügung. Jetzt spezialisieren wir \mathcal{L} auf den Fall der Feldtheorie bzw. der Punktquantenmechanik und erhalten dann ohne weiteres die entsprechenden Operatoren.

Im Falle einer Feldtheorie ist wenig zu sagen. Dort bedeutet ψ^α die kanonische Feldfunktion (mit der Dimension eines Potentials). Führen wir die dazu kanonisch konjugierte Feldfunktion

$$\pi^\alpha = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^\alpha}$$

in und setzen diese in die Formeln (13)–(18) ein. Jetzt vollziehen wir die Quantelung, indem wir ψ^α , π^α nicht mehr als q -Zahlen, sondern als Operatoren, unterworfen den entsprechenden Vertauschungsrelationen denken. Damit haben wir aber schon die gesuchten und wohlbekannten Operatoren der Feldtheorie vor uns. So zum Beispiel wird der Impulsoperator aus (14) berechnet zu

$$\hat{P}_k = - \int \hat{\pi}^\alpha \hat{\psi}_k^\alpha dV, \quad (19)$$

der Energieoperator aus (15) zu

$$\hat{H} = \int (\hat{\pi}^\alpha \hat{\psi}^\alpha - \mathcal{L}) dV, \quad (20)$$

der Spinoperator nach (17) zu

$$\hat{S}_z = \int \hat{\pi}^\alpha I_{\alpha\beta}^{12} \hat{\psi}^\beta dV, \quad (21)$$

1. S. W.

Nun gehen wir über zur Punktquantenmechanik. Die «Bewegungsgleichungen» einer Partikel lauten dort

$$\gamma_\mu \partial_\mu \psi + \mu \psi = 0 \quad (22a)$$

und

$$\partial_\mu \bar{\psi} \gamma_\mu - \mu \bar{\psi} = 0 \quad (22b)$$

mit

$$\bar{\psi} = i\psi^* \gamma_4.$$

(ψ^* Hermitisch konjugiert zu ψ) und $\mu = \frac{mc}{\hbar} \cdot \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3$ sind Hermite-, γ^4 anti-Hermite Operatoren. (22) gilt unbeschränkt für alle möglichen Partikeltypen (s. z. B. [10]). Seiner Bedeutung nach ist ψ die Zustandsfunktion und hat die Dimension $\text{cm}^{-3/2}$. Man kann die Bewegungsgleichungen (22) aus einer Lagrange-Dichte

$$\mathcal{L} = -\hbar c \bar{\psi} (\gamma_\mu \partial_\mu + \mu) \psi = -\hbar c \bar{\psi}^\beta (\gamma_\mu \partial_\mu + \mu)_{\beta\alpha} \psi^\alpha \quad (23)$$

herleiten. Der Faktor $\hbar c$ sorgt dafür, dass \mathcal{L} von der Dimension erg/cm^3 sei.

Nun wollen wir die dynamischen Grössen (14) – (18) im betrachteten Falle berechnen. Für den Impuls erhalten wir zunächst laut (14) und (23)

$$P_k = \frac{\hbar}{i} \int \bar{\psi}^\beta (\gamma_4)_{\beta\alpha} \psi_k^\alpha dV \equiv \int \bar{\psi} \gamma_4 \frac{\hbar}{i} \partial_k \psi dV. \quad (24)$$

Dies ist natürlich der Wert (besser gesagt der Erwartungswert) des Impulses. Da aber der Erwartungswert eines beliebigen Operators $\hat{\Omega}$ in der Quantentheorie

$$\Omega = \int \bar{\psi} \gamma_4 \hat{\Omega} \psi dV$$

ist, entnehmen wir aus (24) die Form des Impulsoperators der Punktquantenmechanik:

$$\hat{P}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad (25)$$

wie es sein muss.

Berechnen wir jetzt die Energie. Nach (15) und (23) ist

$$\begin{aligned} H &= -\hbar c \int (\bar{\psi}^\beta (\gamma_4)_{\beta\alpha} \psi_4^\alpha - \bar{\psi}^\beta (\gamma_\mu \partial_\mu + \mu)_{\beta\alpha} \psi^\alpha) dV = \\ &= \hbar c \int \bar{\psi}^\beta \left(\sum_1^3 \gamma_k \partial_k + \mu \right)_{\beta\alpha} \psi^\alpha dV = \hbar c \int \bar{\psi} \left(\sum_1^3 \gamma_k \partial_k + \mu \right) \psi dV. \end{aligned} \quad (26)$$

Es existiere nun der zu γ_4 inverse Operator γ_4^{-1} . Führen wir ferner die Bezeichnungen

$$\alpha_k = i \gamma_4^{-1} \gamma_k,$$

$$\alpha_4 = \gamma_4^{-1}$$

ein. So kann man (24) auch schreiben

$$H = \hbar c \int \bar{\psi} \gamma_4 \left(\sum_1^3 \frac{1}{i} \alpha_k \partial_k + \alpha_4 \mu \right) \psi dV,$$

und daraus entnehmen wir den wohlbekannten *Hamiltonschen* Operator als

$$\hat{H} = c \sum_1^3 \alpha_k \frac{\hbar}{i} \partial_k + \hbar c \mu \alpha_4. \quad (27)$$

Im Falle von Partikeln mit z. B. Spin $\frac{1}{2}$ ist $\gamma_4^{-1} = \gamma_4$. Wenn es zu γ_4 keinen inversen Operator gibt, so kann man, wie bekannt, den Operator \hat{H} nicht ohne weiteres bilden.

Nun beschäftigen wir uns mit dem Bahnmoment des Teilchens. Mit Hilfe von (16) und (23) haben wir

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \int \bar{\psi}^\beta (\gamma_4)_{\beta\alpha} (\psi_2^\alpha x - \psi_1^\alpha y) dV = \frac{\hbar}{i} \int \bar{\psi} \gamma_4 \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dV, \quad (28)$$

also ist

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (29)$$

Für das Spinnmoment erhalten wir nach (17) und (23)

$$S_z = -\frac{\hbar}{i} \int \bar{\psi}^\beta (\gamma_4)_{\beta\alpha} I_{\alpha\beta}^{12} \psi^\beta dV = -\frac{\hbar}{i} \int \bar{\psi} \gamma_4 I^{12} \psi dV \quad (30)$$

und deshalb lautet der Spinoperator

$$\hat{S}_z = -\frac{\hbar}{i} I^{12}. \quad (31)$$

Zuletzt wollen wir noch den Viererstrom berechnen. Mit (18b) und (23) haben wir für die Ladung des Teilchens

$$\varepsilon = -e \int \bar{\psi}^\beta (\gamma_4)_{\beta\alpha} \psi^\alpha dV = -e \int \bar{\psi} \gamma_4 \psi dV, \quad (32)$$

also ist der Ladungsoperator einfach

$$\hat{\varepsilon} = -e. \quad (33)$$

Die übrigen Komponenten des Stromes sind nach (18a) und (23)

$$s_k = -ie \int \bar{\psi}^\beta (\gamma_k)_{\beta\alpha} \psi^\alpha dV = -ie \int \bar{\psi} \gamma_k \psi dV. \quad (34)$$

Existiert nun wieder γ_4^{-1} , so lässt sich (34) schreiben:

$$s_k = -ec \int \bar{\psi} \gamma_4 \alpha_k \psi dV, \quad (34a)$$

also ist der Stromoperator

$$\hat{s}_k = -ec \alpha_k, \quad (35)$$

oder, was gleichbedeutend ist, lautet der Geschwindigkeitsoperator:

$$\hat{v}_k = c \alpha_k. \quad (36)$$

Somit haben wir alle den dynamischen Grössen entsprechenden Operatoren im Falle der Feldtheorie so wie im Fall der Punktquantenmechanik in einer mit der konventionellen übereinstimmenden Form aus den in §2 gegebenen einheitlichen Definitionen hergeleitet.

§ 4. Lagrange-Funktion mit höheren Ableitungen

Abschliessend wollen wir noch zeigen, wie sich die obigen Berechnungen gestalten, falls in der Lagrange-Dichte auch höhere Ableitungen der zu variierenden Funktionen vorkommen. Übersichtlichkeitshalber beschränken wir uns auf eine Lagrange-Funktion zweiten Grades. Dann haben wir statt der Gl. (8) in § 2:

$$\begin{aligned} \delta I \equiv \int_{R'} \mathcal{L}(x + \delta x, \psi + \delta\psi, \psi_\mu + \delta\psi_\mu, \psi_{\mu\nu} + \delta\psi_{\mu\nu}) dx' - \\ - \int_R \mathcal{L}(x, \psi, \psi_\mu, \psi_{\mu\nu}) dx = 0. \end{aligned} \quad (37)$$

Daraus erhalten wir mit (6) bis auf infinitesimale Glieder erster Ordnung

$$\int_R \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_\mu} \delta x_\mu + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi^a} \delta \psi^a + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} \delta \psi_\mu^a + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\mu\nu}^a} \delta \psi_{\mu\nu}^a + \mathcal{L} \frac{\partial \delta x_\mu}{\partial x_\mu} \right) dx = 0. \quad (38)$$

Zur leichteren Berechnung des Integrals führen wir für einen Augenblick die «lokale Variation» δ^* ein mit Hilfe der Definitionen

$$\begin{aligned} \delta \psi^a &= \delta^* \psi^a + \psi_\nu^a \delta x_\nu, \\ \delta \psi_\mu^a &= \delta^* \psi_\mu^a + \psi_{\mu\nu}^a \delta x_\nu, \\ \delta \psi_{\mu\nu}^a &= \delta^* \psi_{\mu\nu}^a + \psi_{\mu\nu\rho}^a \delta x_\rho. \end{aligned} \quad (39)$$

Damit wird aus (38)

$$\begin{aligned} \int_R \left(\mathcal{L} \frac{\partial \delta x_\mu}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_\mu} \delta x_\mu + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi^a} \psi_\mu^a \delta x_\mu + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\nu^a} \psi_{\nu\mu}^a \delta x_\mu + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\rho\sigma}^a} \psi_{\rho\sigma\mu}^a \delta x_\mu + \right. \\ \left. + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi^a} \delta^* \psi^a + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} \delta^* \psi_\mu^a + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \delta^* \psi_{\nu\mu}^a \right) dx = 0. \end{aligned} \quad (40)$$

Da \mathcal{L} ausser der erlaubten expliziten Abhängigkeit von x auch indirekt durch ψ und dessen Ableitungen von den Koordinaten abhängig ist, haben wir

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_\mu} \right)_{\text{expl.}} + \psi_\mu^a \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi^a} + \psi_{\nu\mu}^a \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\nu^a} + \psi_{\rho\sigma\mu}^a \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\rho\sigma}^a} \equiv \frac{\partial}{\partial x_\mu} \mathcal{L}$$

(oft als D/Dx_μ bezeichnet), und daher können wir statt (40) schreiben :

$$\int_R \left[\frac{\partial}{\partial x_\mu} (\mathcal{L} \delta x_\mu) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi^a} \delta^* \psi^a + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} \frac{\partial (\delta^* \psi^a)}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \frac{\partial^2 (\delta^* \psi^a)}{\partial x_\nu \partial x_\mu} \right] dx = 0 \quad (41)$$

(die Operationen ∂_μ und δ^* sind miteinander vertauschbar). Nun ist aber

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} \frac{\partial (\delta^* \psi^a)}{\partial x_\mu} = \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} \delta^* \psi^a \right] - \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} \right] \cdot \delta^* \psi^a, \quad (42a)$$

ferner

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \frac{\partial^2 (\delta^* \psi^a)}{\partial x_\nu \partial x_\mu} &= \frac{\partial^2}{\partial x_\nu \partial x_\mu} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \delta^* \psi^a \right] - \frac{\partial^2}{\partial x_\nu \partial x_\mu} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \right] \cdot \delta^* \psi^a - \\ &\quad - 2 \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \right] \cdot \frac{\partial (\delta^* \psi^a)}{\partial x_\nu} \end{aligned}$$

Das letzte Glied können wir weiter umformen und nach etwas Rechenarbeit haben wir endlich :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \frac{\partial^2 (\delta^* \psi^a)}{\partial x_\nu \partial x_\mu} &= \frac{\partial^2}{\partial x_\nu \partial x_\mu} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \delta^* \psi^a \right] + \frac{\partial^2}{\partial x_\nu \partial x_\mu} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \right] \cdot \delta^* \psi^a - \\ &\quad - 2 \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left[\frac{\partial}{\partial x_\nu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \right) \cdot \delta^* \psi^a \right]. \end{aligned} \quad (42b)$$

(42a) und (42b) in (41) eingesetzt bekommen wir

$$\begin{aligned} \int_R \left\{ \frac{\partial}{\partial x_\mu} \left[\mathcal{L} \delta x_\mu + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} \delta^* \psi^a + \frac{\partial}{\partial x_\nu} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \delta^* \psi^a \right] - \right. \right. \\ \left. \left. - 2 \frac{\partial}{\partial x_\nu} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \right] \cdot \delta^* \psi^a + [\mathcal{L}]_a \delta^* \psi^a \right\} dx = 0, \end{aligned} \quad (43)$$

wo zur Abkürzung

$$[\mathcal{L}]_a \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi^a} - \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} + \frac{\partial^2}{\partial x_\nu \partial x_\mu} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a}$$

gesetzt ist. Letzteres verschwindet aber identisch infolge der Bewegungsgleichungen. Kehren wir mit Hilfe von (39) zu den «totalen Variationen» zurück,

und bedenken wir, dass das Integrationsgebiet willkürlich ist, so bekommen wir das allgemeine Erhaltungsgesetz

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \left[\left(\mathcal{L} \delta_{\mu e} - \psi_e^a \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} + 2 \psi_e^a \frac{\partial}{\partial x_\nu} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \right) \delta x_e - \frac{\partial}{\partial x_\nu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \psi_e^a \delta x_e \right) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_\mu^a} - 2 \frac{\partial}{\partial x_\nu} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \right) \delta \psi^a + \frac{\partial}{\partial x_\nu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu\mu}^a} \delta \psi^a \right) \right] = 0. \quad (44)$$

Alle Folgerungen, die wir in den vorangehenden Paragraphen aus dem Erhaltungsgesetz (10) und der daraus entspringenden Definitionsgleichung (12) gezogen haben, können auch jetzt im erweiterten Falle erhalten werden. Als erstes Beispiel betrachten wir die Definition der Energie. Dazu benutzen wir wieder die Transformation

$$x'_k = x_k, \quad x'_4 = x_4 - ic \delta t; \quad \psi^{a'} = \psi^a$$

und haben im Sinne der Gl. (3) aus (44)

$$H = \int \left[\psi_4^a \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} - 2 \psi_4^a \frac{\partial}{\partial x_\nu} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu 4}^a} + \frac{\partial}{\partial x_\nu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu 4}^a} \psi_4^a \right) - \mathcal{L} \right] dV.$$

Das vorletzte Glied formen wir ein wenig um :

$$\frac{\partial}{\partial x_\nu} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{\nu 4}^a} \psi_4^a \right) = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_k^a} \psi^a \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^a} \right) \cdot \dot{\psi}^a + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \ddot{\psi}^a} \ddot{\psi}^a.$$

Das Integral der räumlichen Divergenz

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_k^a} \dot{\psi}^a \right)$$

ergibt Null, und damit haben wir

$$H = \int \left\{ \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^a} - 2 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_k^a} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \ddot{\psi}^a} \right) \dot{\psi}^a + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \ddot{\psi}^a} \ddot{\psi}^a - \mathcal{L} \right\} dV.$$

In diese allgemeine Definition müssen wir im Falle einer Feldtheorie zunächst die kanonischen Feldfunktionenpaare einführen. Diese sind bekanntlich (s. z. B. G. Szamosi [11] oder J. S. de Wett [12]):

$$\left. \begin{array}{ll} \varphi^{a_1} = \psi^a & \text{und} \quad \Pi^{a_1} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^a} - 2 \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_k^a} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \ddot{\psi}^a} \\ \text{bzw.} & \\ \varphi^{a_2} = \dot{\psi}^a & \text{und} \quad \Pi^{a_2} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^a} \end{array} \right\} \quad (45)$$

Damit bekommen wir endlich

$$H = \int (\Pi^{a_1} \dot{\varphi}^{a_1} + \Pi^{a_2} \dot{\varphi}^{a_2} - \mathcal{L}) dV. \quad (46)$$

Wenn man noch den entsprechenden quantenmechanischen Operator \hat{H} des Feldes sucht, so muss man in (46) nur die kanonischen Feldfunktionen durch die entsprechenden Operatoren ersetzen, die den kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[\hat{\Pi}^{a_i}(\mathbf{r}, t), \hat{\varphi}^{\beta_k}(\mathbf{r}', t)]_{\mp} = \pm \frac{\hbar}{i} \delta_{a\beta} \delta_{ik} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

genügen.

Als zweites Beispiel soll die Berechnung des Spins dienen. Es sei wieder

$$\delta\psi^a = I_{a\beta}^{12} \psi^\beta \delta\varepsilon; \quad \delta x_\mu = 0.$$

Sodann wird die Definition des Spins gemäss (3) und (44)

$$S_z = \frac{1}{ic} \int \left[\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_4^a} - 2 \frac{\partial}{\partial x_v} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_v^a} \right) I_{a\beta}^{12} \psi^\beta + \frac{\partial}{\partial x_v} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_v^a} \delta\psi^a \right) \right] dV.$$

Die Umformung des letzten Gliedes liefert

$$\begin{aligned} \frac{1}{ic} \frac{\partial}{\partial x_v} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_v^a} \delta\psi^a \right) &= \frac{1}{ic} \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{k4}^a} \delta\psi^a \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^a} \right) \cdot I_{a\beta}^{12} \psi^\beta + \\ &+ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^a} I_{a\beta}^{12} \dot{\psi}^\beta. \end{aligned}$$

Wird dies eingesetzt, das Oberflächenintegral weggelassen und werden die Formeln (45) benutzt, so erhalten wir

$$S_z = \int (\Pi^{a_1} I_{a\beta}^{12} \dot{\varphi}^{\beta_1} + \Pi^{a_2} I_{a\beta}^{12} \dot{\varphi}^{\beta_2}) dV. \quad (47)$$

Dasselbe Resultat wurde im Rahmen des $T_{\mu\nu}$ -Verfahrens von G. Marx[5] erhalten.

Ganz ähnlich kann man auch die übrigen dynamischen Grössen konstruieren.

§ 5. Abschliessende Bemerkungen

Ergänzend möchten wir betonen, dass die obigen Definitionen der dynamischen Grössen auch dann unverändert gültig sind, wenn das betrachtete System in Wechselwirkung mit Quellen bzw. mit gegebenen äusseren Feldern steht. Dann bleibt zwar die Lagrange-Dichte nicht forminvariant, und deshalb

bestehen die Erhaltungsgesetze nicht mehr. Man kann sich aber leicht davon überzeugen (s. z. B. [7]), dass die Änderung nur darin besteht, dass Energie-Impuls-Austausch u. s. w. mit der Umgebung beschrieben wird. Die Definitionsgleichungen (3) können wir aber beibehalten, da wir die explizite Abhängigkeit der Lagrange-Funktion von den Koordinaten von Anfang an in Betracht nahmen.

Nun noch einige Bemerkungen «ästhetischen» Charakters. Wir erhielten alle unsere Resultate ohne Konstruktion irgendeines Energie-Impuls-Tensors. Im ersten Augenblick könnte dies vielleicht als ein Verzicht auf Einheitlichkeit erscheinen. Doch bemerken wir, dass wir so z. B. das Bahn- oder Spinmoment *direkt* erhielten. Ferner konnten wir auch die Form des Viererstromes aus dem allgemeinen Erhaltungsgesetz ohne weiteres bekommen. Hinsichtlich einer eventuellen Erweiterung der heutigen Theorien, z. B. mit mehr als 4 Dimensionen, haben wir auch dann eine Methode zur Auffindung weiterer Erhaltungsgesetze und zur Definition weiterer dynamischer Grössen (s. z. B. [13]). Endlich bemerken wir, dass die Konstruktion des symmetrischen Energie-Impuls-Tensors zwar sehr elegant, aber ziemlich langwierig ist (vgl. z. B. [5]).

Zusammenfassend können wir sagen, dass die Noetherschen Ideen ein bedeutendes Hilfsmittel der Theorie bilden.

LITERATUR

1. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, S. 157, Hirzel, Leipzig, 1928.
2. D. Hilbert, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss., Göttingen, S. 395, 1915.
3. L. Rosenfeld, Mem. de l'Acad. Roy. de Belgique, **18**, 1940, No. 6.
4. F. Belinfante, Physica, **7**, 449, 1940.
5. G. Marx, Acta Phys. Hung., **1**, 209, 1952.
6. E. Noether, Nachr. d. kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, S. 235, 1918.
7. E. L. Hill, Rev. Mod. Phys., **23**, 253, 1951.
8. R. Courant—D. Hilbert, Methoden der Math. Phys., I, S. 223, Springer, Berlin, 1931.
9. E. Bessel-Hagen, Math. Ann., **84**, 258, 1921.
10. П. Гелфонд—Я. Яглом, ЖЭТФ, **18**, 702, 1948.
11. G. Szamosi, Hung. Acta Phys., **1**, No. 6, 27, 1949.
12. J. S. de Wett, Proc. Camb. Phil. Soc., **44**, 526, 1948.
13. P. Jordan, Z. Naturforschg., **7a**, 78, 1952.

ТЕОРЕМЫ СОХРАНЕНИЯ И КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ОПЕРАТОРЫ

П. РОМАН

Резюме

В работе показано, что в рамках метода вариации Нэтера для вывода теорем сохранения, операторы квантовой механики точки и квантовой теории полей определяются единообразно. Динамические операторы и в случае функции Лагранжа высшей степени можно сконструировать однозначно.

ON THE REDUCTION OF THE DARK CURRENT IN PHOTOMULTIPLIERS

By
ZS. NÁRAY

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 10. XII. 1954)

In the present paper the question of the reduction of the rate of dark current pulses in photomultipliers is discussed. The author's aim was to develop new methods for the reduction of the dark current pulse rate of multipliers commercially available, thus replacing wholly or partly cooling which up to now has been generally used.

Two different kinds of investigations were carried out. On the one hand, a method was developed to ensure that only electrons coming from the illuminated surface of the photocathode could arrive at the anode of the multiplier. On the other hand it was investigated, to what extent the number of dark current pulses can be reduced by varying the potential of the layer deposited on the outside surface of the glass envelope of the multiplier. The mechanism of the latter process was also investigated.

Combining the above two methods, dark current pulse rates can be reduced by about a factor 1000 at room temperature if the cross-section of the light beam to be investigated is $\leq 15 \text{ mm}^2$.

The most sensitive method for measuring light intensities in the visible region is counting the individual photons by means of a photomultiplier [1] — [7]. In this measuring method each of the photoelectrons produced by the photons of the light beam falling on the photocathode of the photomultiplier gives rise to an electron cascade in the dynode system of the multiplier. With help of a suitable amplifier connected to the anode resistor of the multiplier, pulses produced by the electron cascades can be recorded. The rate of these pulses is proportional to the intensity of the light falling on the photocathode.

At small light intensities, however, light intensity and pulse rate are no longer proportional as the so-called dark current pulses, i. e. pulses appearing on the anode resistance without the photocathode having been illuminated, gain in importance (see for instance [8]). The average number of these dark current pulses per second in fact determines the lower limit of the light intensity which can still be measured by the method mentioned. Since dark current pulses and pulses produced by individual photons have, on the whole, the same shape and pulse height distribution [6], they cannot be distinguished. The difficulties of measuring small light intensities are increased further by the fact that the dark current pulse rate depends on the temperature of the multiplier [2], on the illumination of the photocathode before the measurement etc., and thus the dark current pulse rate cannot be considered either stable in time, or independent of the intensity to be measured [9].

Accordingly, the reduction of the dark current pulse rate is necessary on the one hand in order to lower the limit of light intensities still measurable, on the other, to increase the accuracy in measuring small light intensities, and to improve the reproducibility of the measurements.

So as to reduce the rate of dark current pulses, up to the present cooling has been most generally used. It is an experimental fact [1], [2], [4] that the rate of dark current pulses can be reduced by cooling the multiplier, the dark current pulse rate reducing namely to one half its value for every 10°C . cooling. This method, however, involves certain disadvantages; in the case of highly sensitive photocathodes (e. g. of type S4 and S9) the reduction of the dark current pulse rate to a value of a few pulses/sec can only be attained through cooling with liquid air. This entails the use of complicated refrigerators [10] the dimensions of which, exceeding those of the multiplier, often make difficult the construction of the optical part of the measuring system; further the light to be measured passes through the refrigerator before arriving at the photocathode and thus the reproducibility of the measurements is endangered by the possibility of water vapour condensating on the glass surface of the refrigerator. Another disadvantage of cooling — as shown by the measurements of *Engstrom* [2] — is that the reduction of the temperature of the photocathode though leading to a decrease in the dark current pulse rate, may at the same time also reduce the sensitivity of the photocathode to a certain extent.

In the following two possibilities for the reduction of the dark current pulse rate will be discussed. Our aim was to develop such procedures where a reduction of the dark current pulse rate does not affect pulses produced by photons.

We note that for practical reasons commercially available RCA-931-A type multipliers were investigated and two methods were developed to reduce the dark current pulse rate in multipliers of this type. These methods, which are free from the disadvantages of the cooling method mentioned above, are the following:

1. Reduction of the sensitive area of the photocathode of multipliers,
2. reduction of the dark current by means of suitable shield potential.

For 931-A type multipliers both methods can generally be used, although their efficiency varies with the individual multiplier. These variations, however, do not exceed those of other characteristics of the multiplier.

§ 1 and 2 contain a description of the above methods and the results obtained with them; in § 3 a few aspects concerning the nature of the dark current in multipliers will be considered.

§ 1. Reduction of the sensitive area of the photocathode

The rate of dark current pulses of the multipliers used here inside the amplitude range which can be utilized is at room temperature of the order of

$10^3/\text{sec}$. Since the pulse-height distributions of dark current pulses and of pulses produced by photons are very similar, it can be assumed that the whole surface of the photocathode contributes on the whole uniformly to the production of dark current pulses. Thus taking into account that the sensitive area of the photocathode in the above multipliers is — according to measurements [11] —

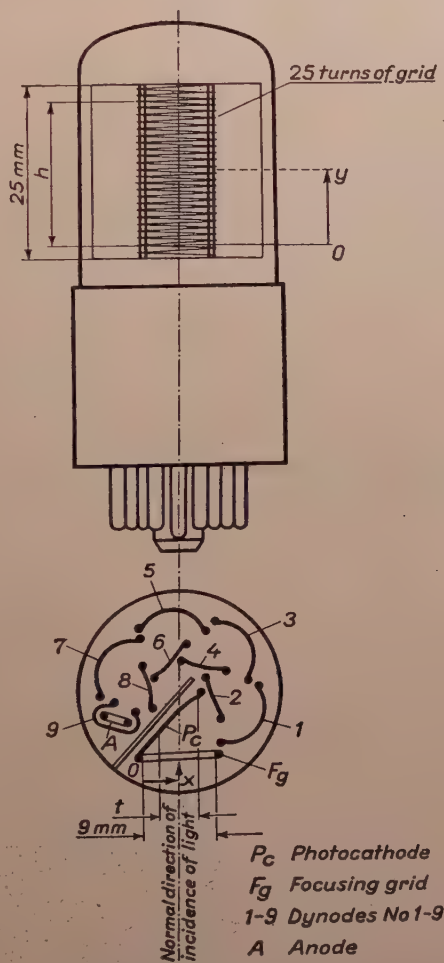


Fig. 1

$h \cdot t = 20 \cdot 6 = 120 \text{ mm}^2$ (see Fig. 1), an average of $10^3/\text{sec}$ dark current pulses arising from 1 mm^2 of the photocathode can be expected.

Therefore, so as to reduce dark current pulse rates, the use of cathode surfaces as small as possible is desirable. Photomultipliers with very small cathodes are at present not being manufactured, and thus the necessity of reducing the sensitive area of the cathode surface of 931-A type multipliers

arises. The sensitive surface of the cathode may be reduced by defocusing all electrons emitted from that part of the surface of the cathode which is not illuminated, i. e., by preventing these electrons from producing electron cascades which may reach the anode. The application of this method is of course only reasonable if the cross section of the light beam to be measured is smaller than the sensitive surface of the cathode.

Our first task was to investigate the variation of sensitivity along the photocathode in direction perpendicular and parallel to the symmetry axis of the photomultiplier, with a view of making the sensitive area of the cathode

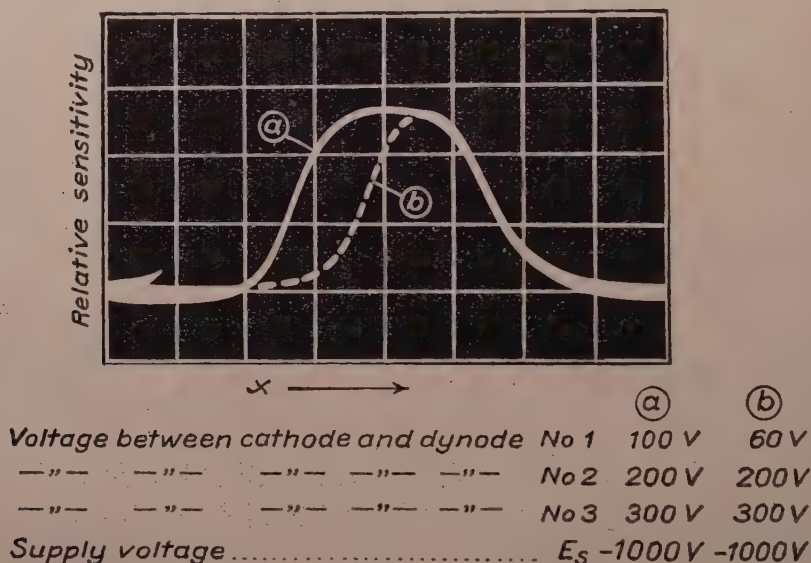


Fig. 2

small relative to the dimensions of the cathode (in our case 9 mm and 25 mm respectively).

We remark here that our aim was to obtain the minimum sensitive area. In case the light beam to be examined cannot be concentrated on such a small area, the sensitive area can be gradually increased.

In the course of our investigations a method previously developed by us [11] for the determination of the sensitivity distribution of the photocathode has been used. By means of this method the anode current of the multiplier can be determined as function of the sensitivity of the illuminated point of the photocathode.

In the first place the length of the sensitive area of the photocathode in a direction perpendicular to the symmetry axis was reduced. This can be

one by providing suitable voltages for the first few dynodes following the cathode. By disturbing namely the uniformity of dynode voltages a change in the focusing conditions in the first stages takes place, so that focusing will be satisfactory for a certain part of the photocathode only. Consequently, electrons arising from the remaining parts of the photocathode cannot arrive at the anode. In Fig. 2 the sensitivity distribution of a photocathode taken in the y direction is given (for notation see Fig. 1). Curve a was measured at uniform dynode voltages, curve b represents a distribution where the voltages of the first two stages had the value shown in the figure. The supply voltage E_s was in both cases —1000 V. As can be seen, the maximum value of the sensitivity does not change essentially but the length of the sensitive area of the cathode perpendicular to the symmetry axis is reduced on account of defocusing to about one half or one third.

In the y direction parallel to the symmetry axis it is, of course, not feasible to alter the sensitivity distribution with help of the dynode voltages, since the electrode system of the multiplier is symmetric relative to the axis. Therefore in this case the only method serving the purpose is magnetic defocusing which, however, has certain disadvantages as compared to electrostatic defocusing. Namely, the electrodes of the multiplier are mostly deposited on a Ni-base having ferromagnetic properties. Thus magnetic defocusing involves the danger that some electrodes of the multiplier may become magnetized and in this way, even without applying magnetic field, focusing faults arise in the multiplier. The electrodes can, however, be demagnetized with the help of an alternating magnetic field.

In the course of our measurements we applied a magnetic field according to the arrangement shown in Fig. 3.¹ As can be seen from the distribution of the magnetic lines of force, in this way we obtain a so-called neutral plane perpendicular to the symmetry axis of the multiplier, in which the field strength is zero. The position of the latter plane on the symmetry axis depends partly on the position of the magnets, partly on the ratio of their field strengths in the air gap. In case of normal dynode voltage the focusing conditions in the multiplier are, in accordance with our purpose, apart from the neutral zone of field strength zero, not satisfied.

We measured the sensitivity in a vertical direction with the arrangement of Fig. 3. The oscillograms obtained are shown in Fig. 4. Curve a represents the normal sensitivity curve and b the curve modified through the defocusing effect of the magnetic field. In the latter case the field strength in the air gap was about 100 Gauss. As the figure shows, the sensitivity maximum can, by means of defocusing, even be increased to some degree.

¹ K. Titschka drew my attention to the advantages of arranging magnets in the way shown in the figure.

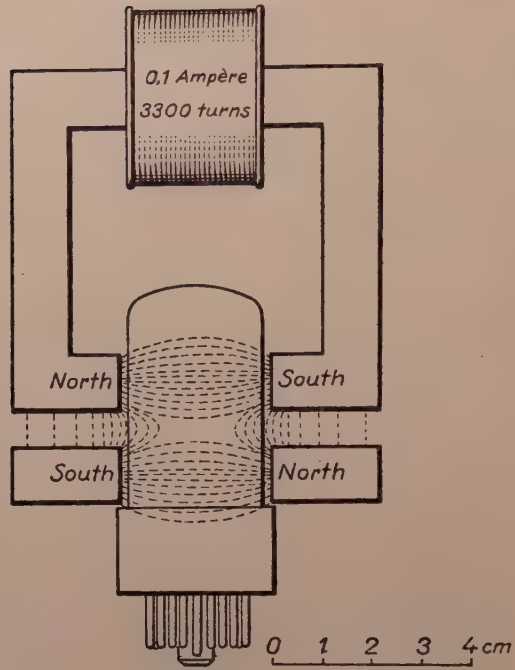


Fig. 3

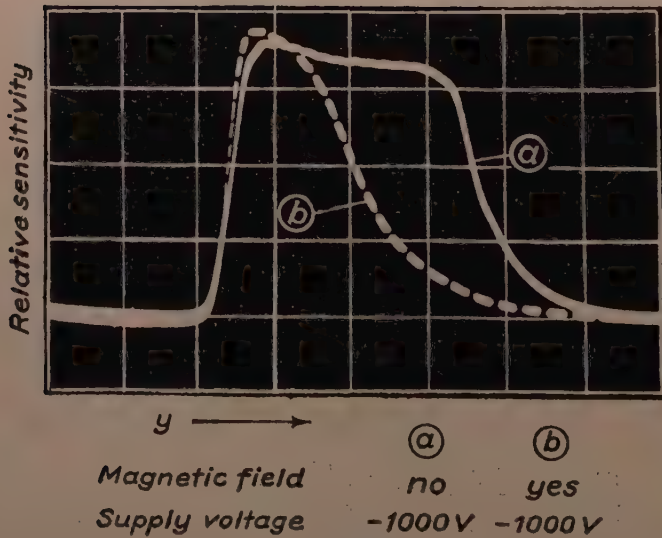


Fig. 4

With help of the above arrangement of magnets the sensitivity distribution curve can in a certain region be made independent of the voltage of the power supply feeding the magnet, as here only the ratio of the *two* magnetic fields is of importance. It should be noted that the reduction of the dimensions of the sensitive area can also be achieved by using *one single* magnet, but the slope of the sensitivity curve in case of defocusing is less steep.

Thus the sensitive area of the photocathode can be varied according to the purpose of the measurement. In order to check our basic assumption — namely that the whole photocathode contributes uniformly to the dark current — investigations were carried out to determine the decrease of the dark current pulse rate with the sensitive area reduced to its minimum value. For this purpose the pulses from the anode resistor $R = 70\text{ K}\Omega$ of the multiplier are supplied to a wide band amplifier A to which a pulse height disci-

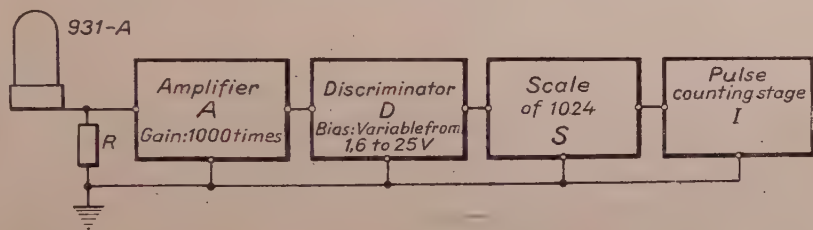


Fig. 5

minator D is connected which allows only pulses with amplitudes exceeding some preassigned bias value E_B to be supplied to a scale S of 1024, followed by a pulse-counting stage I (Fig. 5).

So as to check the efficiency of defocusing in the x and y directions the integral bias curve of dark current pulses (Fig. 6) was measured under normal conditions (curve a), for horizontal and for vertical defocusing (curve b and c , respectively). As can be seen from the figure the dark current pulse rate falls under the influence of horizontal and vertical defocusing, and at the same time the shape of the integral bias curve is varied as well. We do not intend to give here a detailed analysis of the latter effect, but restrict ourselves to point out that by applying at the same time vertical and horizontal defocusing, the dark current can be reduced by about one order of magnitude, even for minimum values of E_B corresponding to about $30\text{--}35^\circ\text{C}$ cooling.

As a check the quantum efficiency of the multiplier was measured in the maximum of the sensitivity distribution curve with and without defocusing, the illumination of the cathode being supplied by a point-like light source.¹ The difference in the results of the two measurements does not exceed 10%, which agrees with the results shown in Figs. 2 and 4.

¹ For detailed investigations into the quantum efficiency of multipliers see [13].

The methods described here proved not only advantageous for our immediate object, but are also of advantage from another point of view. In the course of investigations of a different nature it seemed to be reasonable — instead of feeding 931-A and 1P21 type multipliers from a direct current supply — to use a supply giving pulses of about 5000 V amplitude corresponding to the maximum yield of secondary emission of the dynodes of the multiplier. In this case field emission especially from the sharp edges and corners of the first

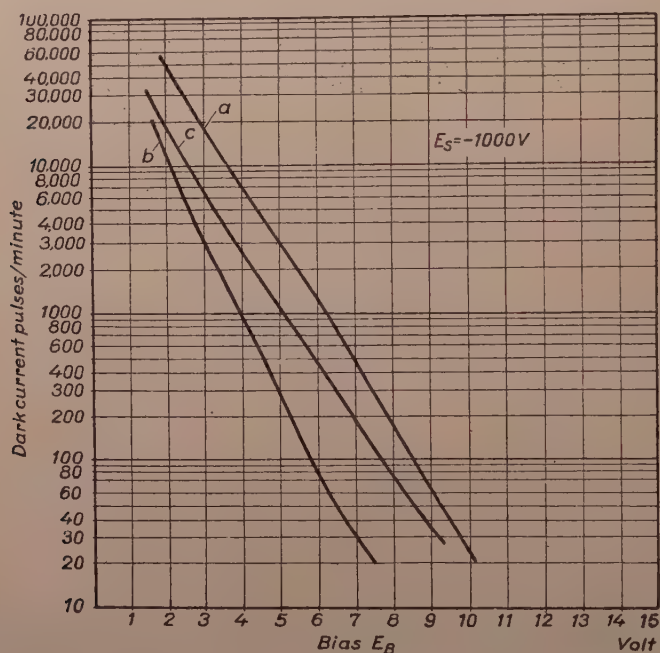


Fig. 6

dynodes contributes considerably to the formation of dark current. By means of the method described these electrons can be prevented from reaching the anode, and thus this essential component of the dark current in this case can be reduced as well.

§ 2. Effect of shield potential on dark current

Our further investigations concerned the effect of shield potential on the dark current of the multiplier. It has already been mentioned elsewhere [3], [12] that by covering the glass envelope of the multiplier with a conducting layer and connecting it to a potential near that of the photocathode the dark current pulse rate decreases.

So as to examine the above effect in detail, the glass envelope of a 931-A type multiplier was covered with an aquadag layer. By connecting this layer to a suitable voltage the potential on the outer surface of the glass envelope was adjusted. The pulses appearing on the anode were investigated with the

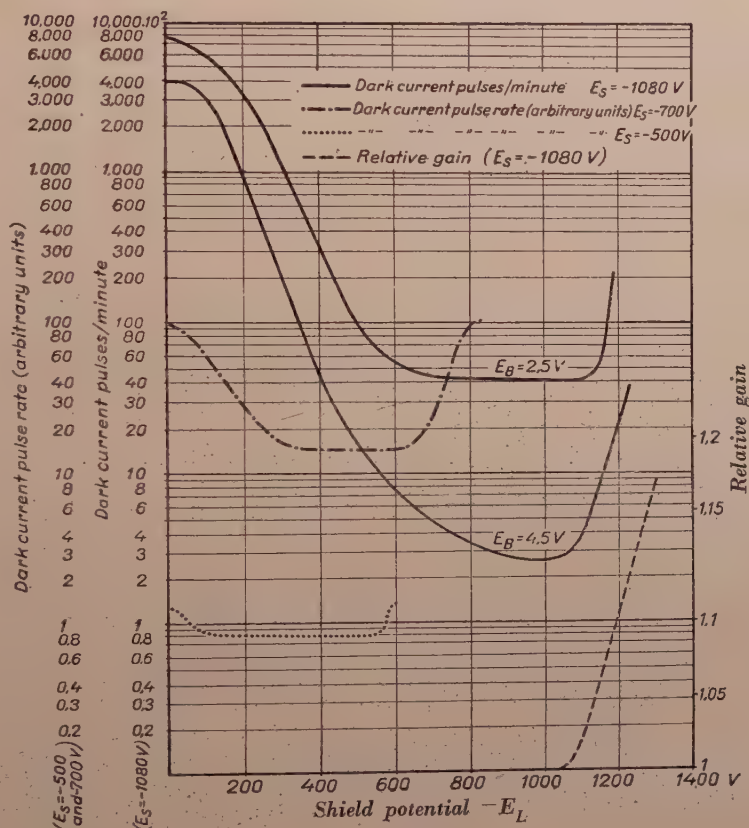


Fig. 7

arrangement shown in Fig. 5 in the case $E_s = -1080 V$, and by using a rate meter for $E_s = -500 V$ and $-700 V$ as an indicator instead of discriminator calibrator and pulse counting stage. In this way we determined the variation of the dark current pulse rate as a function of the shield potential. In the course of these measurements the positive pole of the multiplier supply was earthed. The curves were taken for different bias E_B of the pulse height discriminator (see also §3) so as to observe the influence of the shield potential on the pulse height distribution of the dark current. Fig. 7 shows two curves taken at an E_s supply voltage of $-1080 V$ and two different adjustments of the discriminator.

As can be seen from Fig. 7, by suitably adjusting the potential of the shield, the dark current pulse rate can be reduced by a factor 100 if the value of the bias is chosen so low that practically all electron cascades arising in the early stages are counted. This effect appears at any supply voltage and its effectiveness increases with increasing supply voltage. For sake of comparison in Fig. 7 we show the curves taken at -500 V and -700 V. At the same time the quantum efficiency in the region of minimum dark current is practically independent of shield potential (see further below). If the bias of the discriminator is increased, that is, if only pulses of greater amplitude are recorded, the influence of the shield is even greater (see Fig. 7 and also Fig. 9). Thus it can be concluded that the shield effect is important mainly for pulses of greater amplitude which possibly are produced by more than one electron emitted from the photocathode.

In view of the practical application of the above effect we examined to what extent the aquadag layer contributes to the reduction of the dark current when placed on different parts of the glass envelope. By removing successively the shielding layers situated opposite to each of the dynodes following the cathode it was found that the shielding of the dynodes does not play an important part; thus the effect is practically determined by the potential of the glass envelope opposite the cathode.

From the foregoing it is clear that with help of defocusing and a suitable choice of the shield potential the dark current pulse rate of the multiplier can be reduced by a factor 1000; the sensitivity of the photocathode remaining at the same time unaltered. This reduction of the dark current pulse rate is equivalent to a 100° C cooling.

It is of considerable advantage for the reproducibility of multiplier measurements that the potential of the shield — depending, if no layer is used on insulating conditions and thus possibly strongly varying in time and causing variation of the dark current pulse rate — remains constant in the case of the present method. We remark further that without an aquadag layer the potential of the glass bulb was found to be about -300 V, in case the voltage of the supply is -1080 V.

§ 3. Investigations of the mechanism of the effect of shield potential

In the following measurements concerning the mechanism of the shield effect will be described, and in connection with this the assumptions as to the source of dark current pulses will be discussed.

In the course of the investigation into the nature of the effect from the variation of the multiplier gain was determined as a function of shield potential. For this purpose the outer surface of the glass envelope of

photomultiplier was covered, as before, with an aquadag layer, and opposite to about the middle of the cathode the layer was removed from an area of 5×2 mm. By measuring the cathode sensitivity through this window it was found that the relative gain of the multiplier as function of the shield potential (Fig. 7, right hand scale), the gain at zero shield potential taken as unit, is constant as long as the shield does not attain a potential equal to or exceeding that of the cathode. In the neighbourhood of the cathode potential the multiplier gain represented by the dashed curve in Fig. 7 suddenly increases.¹ This increase of the relative gain is caused by the shield, which, in consequence of its higher negative potential, presses the electrons towards the first dynode. The increase of the relative gain for shield potential values exceeding the cathode potential contributes to the increase of the dark current pulse rate-shield potential curve showing in the same region of shield potential.

Furthermore it was investigated whether or not a current is flowing in the shield, or rather, whether pulses can be observed on the shield or whether we have to do with a purely electrostatic effect.

In the course of our investigations we succeeded not only in proving the existence of current flowing in the shield, but it was also established that the current flowing in the shield depends on the illumination of the photocathode. The simplest way of carrying out this measurement is to illuminate the photocathode with light of varying intensity through the window in the shield opposite to the photocathode, and measure the current in the shield. Thus it was shown that by varying the shield potential the current in the shield changes its sign. In case of a supply voltage of -870 V the shield current fell to zero at a shield potential of about -700 V.

It should be noted that in measuring the shield current special care had to be taken to eliminate the effects of leakage currents arising from the base of the multiplier as well as the effect of other currents not connected with the process examined.

Since it is of great importance from the point of view of our problems, we considered the question whether or not the shield current has a pulse component. This was done with the help of the arrangement shown in Fig. 8, where pulses in the shield are produced at the load resistance $R_L = 1 \text{ M}\Omega$ of the shield, the value of which is much higher than the inner resistance of the potentiometer P serving for the adjustment of shield potential.

On the basis of our measurements two conclusions can be drawn. On the one hand, on the screen of the oscillograph connected to the output of the amplifier A pulses appear with rates and amplitudes strongly depending on the shield potential and sharply contrasting with the background noise coming from the amplifier. On the other hand, by varying the shield potential the pulse rate

¹ A similar but smaller effect arises at a shield potential zero.

shows a sudden increase which is practically independent of the shield potential; thus we may infer that the increase is caused by a charging effect.

Summing up the results of our measurements we can state that the shield potential affects the dark current pulse rate as well as the gain of the multiplier and at the same time current pulses can be observed on the shield. In the following we have tried to give an explanation for all the effects observed.

It seems to be obvious to assume the following: It may be supposed that after having deposited the secondary emission and cathode surfaces respectively some residual gas partly deposited on the inner surface of the bulb as a photosensitive layer is to be found in the multiplier. This gas makes possible discharges between the cathode, which is normally on a negative potential relative to earth, and the shield adjusting itself in absence of a conducting layer to near

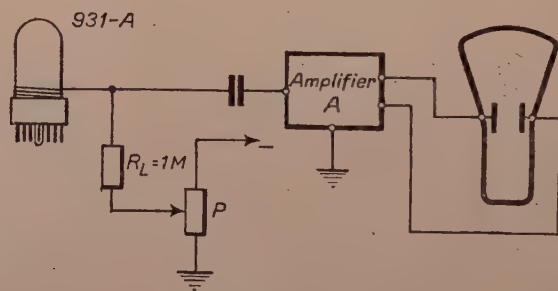


Fig. 8

earth potential. On account of this discharge the positive gas ions are accelerated to the photocathode giving rise there to one or more primary electrons suitable for starting an electron cascade. By the same hypothesis the variation of the dark current pulse rate with the shield potential may be explained as well. By reducing the voltage between the shield and the cathode, the dark current pulse rate decreases in agreement with the above assumption (see Fig. 7). The sudden increase of the dark current pulses when the shield potential equals or exceeds the potential of the cathode may be due partly to the increase of the gain, and partly to the increasing difference between the potentials of shield and cathode. In the latter case, where the shield potential becomes negative relative to the photocathode, positive ions approaching the shield may, by way of secondary emission, give rise to electrons there which in turn bombard the cathode.

Another explanation may also be suggested for the dependence of the dark current on the shield potential. It can namely be assumed that the dependence of the dark current on the shield potential is the consequence of the fact that in case of zero shield potential the electric field between shield and cathode gives rise to a Schottky-effect, thus effectively reducing the work

function which mainly determines thermionic emission. By the latter assumption, taking into consideration the variation of relative gain as depending on shield potential, the dark current curve from Fig. 7 could be accounted for. A simple way of determining the role of the Schottky-effect is to investigate the quantum efficiency of the photocathode as a function of the shield potential at the threshold wave length. This measurement was carried out with a monochromator of type UM2 (USSR). As no variation of quantum efficiency at the threshold wave length could be observed, our assumption of gas discharges seems to be more probable.

Beside the above two, other assumptions may also be suggested. Experiments performed up to the present proved the incorrectness of the

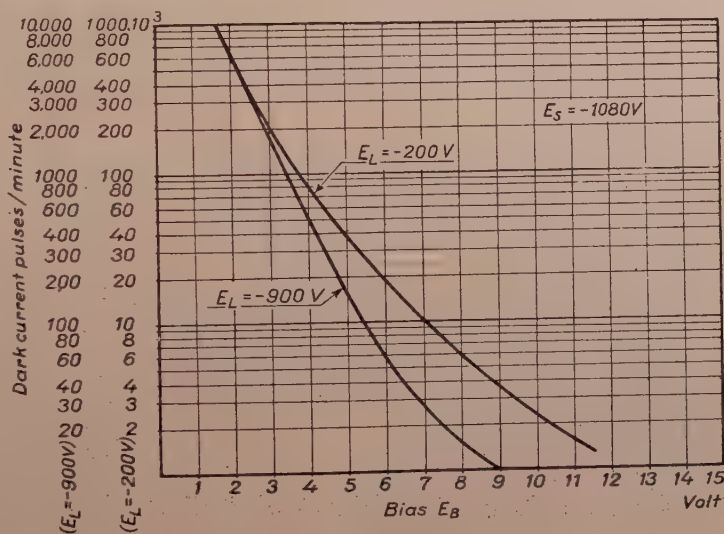


Fig. 9

second assumption only, the first assumption requires further experimental support.

Summing up the above considerations we may conclude that dark current pulses are connected with the pulses arising in the shield. To explain the appearance of these pulses and the effect of the shield a gas discharge between the cathode and the envelope of the shield opposite to the cathode is suggested. Thus considering that the dark current can be reduced through the effect of the shield by at least two orders of magnitude, the dark current pulse rate of the multiplier at room temperature (without a shield) can be considered to consist of two components:

1. Pulses (probably from a gas discharge) depending on the voltage between the photocathode and the envelope opposite to it with a rate of the order of $10^5/\text{sec}$;

2. Thermionic emission with a pulse rate of the order of $10^3/\text{sec}$.

It is well known that by means of cooling the dark current pulse rate can be reduced to the value of a few pulses/sec. This fact can be explained according to our conception by assuming that when cooling the multiplier from room temperature, the gas inside the bulb of the multiplier gradually condenses and thus the observed reduction of dark current can be attributed to a decrease in the component described in 1. At lower temperatures, of course, it is thermionic emission which plays an important role in the temperature dependence of dark current. We would like to point out that in manufacturing multipliers such materials ought to be used — even if their use involves an increase of thermionic emission — that there is no danger of gas vaporization inside the multiplier. Through the above considerations several well-known properties of multipliers, concerning for the most part the relation between the dark current and the «memory effect» of the photocathode, can be explained qualitatively on the basis of the relation between gas adsorption of surfaces and illumination.

We note further that the pulse height distributions as shown in Fig. 9 differ considerably according to whether dark current pulses are produced mainly by effect 1 or by effect 2. From Fig. 9 we can see that effect 1 produces comparatively more pulses with great amplitudes.

I wish to express my thanks to Prof. L. Jánossy for valuable suggestions, as well as to Prof. R. Rompe, E. Winter, A. Budincsevičs, P. Faragó and L. Keszthelyi for discussion of problems arising in the course of our investigations. I am indebted to K. Titschka for his help. Thanks are due to P. Varga for placing at our disposal the electronic equipment designed by him, and to Maria Tassaly for her assistance in carrying out the measurements.

REFERENCES

1. Z. Bay, *ZS. f. Phys.*, **117**, 227, 1941.
2. R. W. Engstrom, *J. Opt. Soc. Am.*, **37**, 420, 1947.
3. G. A. Morton and J. A. Mitchell, *RCA Rev.*, **9**, 632, 1948.
4. И. Ф. Подушок и А. Л. Овепосов, *ДАН*, **74**, 461, 1950.
5. L. Colli, V. Fachini and A. Rossi, *Nuovo Cim.*, **11**, 255, 1954.
6. G. A. Morton, *RCA Rev.*, **10**, 525, 1949.
7. A. Ádám and P. Varga, *KFKI Közlemények*, **2**, 313, 1954 (in Hungarian).
8. Zs. Náray, *Magy. Fiz. Folyóirat*, **2**, 324, 1954 (in Hungarian).
9. N. Schaetti and W. Baumgartner, *Helv. Phys. Acta*, **25**, 605, 1952.
10. R. W. Engstrom, *Rev. Sci. Instr.*, **18**, 587, 1947.
11. Zs. Náray, *Acta Phys. Hung.*, **4**, 255, 1955. *Magy. Fiz. Folyóirat* **3**, 1, 1955 (in Hungarian).
12. S. Rodda and F. G. Heath, *Brit. Spec.* 645763.
13. Zs. Náray and M. Tóth, *Acta Phys. Hung.* (to be published).

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ УМЕНЬШЕНИЯ ТЕМНОВОГО ТОКА
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ФОТОУМНОЖИТЕЛЕЙ

Ж. НАРАИ

Резюме

В рамках этой статьи исследуется вопрос уменьшения числа темновых импульсов фотоумножителей, с точки зрения счета световых импульсов. Нашей целью является разработка таких методов уменьшения числа темновых импульсов, для коммерциально получаемых фотоумножителей — в нашем случае для фотоумножителя типа RCA — 31 A —, применением которых, общеизвестный метод охлаждения фотокатода, может быть заменен частично или полностью.

При разрешении поставленной задачи, исследования велись в двух направлениях. С одной стороны, мы стремились достигнуть того, что электроны, выходящие из фотокатода, только с того участка фотокатода попадали на первый эмиттер, который освещался светом. Таким образом темновые импульсы, возникающие на других участках фотокатода могут быть исключены. С другой стороны, была определена зависимость числа темновых импульсов от изменения величины потенциала стеклянного баллона фотоумножителя, и для выяснения механизма этого явления были проведены ряд исследований. Применяя комбинацию упомянутых методов, число темновых импульсов может быть уменьшено в 1000 раз при комнатной температуре, если поперечное сечение светового потока $\leq 15 \text{ мм}^2$.



PULSE-GENERATOR FOR PRODUCING POSITIVE AND NEGATIVE μsec PULSES

By
ZS. NÁRAY

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 10. XII. 1954)

A pulse-generator circuit is described which produces output signals by means of two thyatron tubes, one of which forms the front of the signal and the other its fall. The signal length can be controlled by varying the time shift between the trigger pulses of the thyatrons. Reversing of the order of time of the trigger pulses causes reversal of sign of the output signal. In case there is no delay between the trigger pulses no output signal is produced. i. e. the circuit can be used also as an anticoincidence circuit. Our arrangement can thus be used in such cases where it is important to determine the order of time of some physical effects.

Two applications of the pulse-generator circuit are described, which produce pulses of $0,25-1,5 \mu\text{sec}$ and $6 \text{ m}\mu\text{sec}$ duration, with amplitudes 250 V and 80 V, respectively.

Millimicrosecond pulses have often been used in various measurements for the testing of measuring instruments (e. g. fast coincidence circuit, distributed amplifier etc.). To produce such short and steep pulses thyatron tubes can be used to advantage, because, owing to the positive pulse fed into its control grid, the non-conducting tube discharges very quickly after an ionisation time of about $0,1 \mu\text{sec}$. A further advantage of the use of thyatron tubes is that they are suitable for conducting very high peak currents (e. g. 8 amp in the case of 2D21 type miniature thyatron tubes) and thus voltage pulses of required amplitudes can also be produced at low output impedance.

In some respect, however, it is a disadvantage of thyatron tubes that the discharge in them can be stopped only if the plate potential is greatly decreased for a period longer than the deionisation time of the tube (e. g. in the case of a 2D21 type tube for $100 \mu\text{sec}$), i. e. the control grid can only be used for the starting of the discharge.

The advantages of thyatron tubes make them suitable for use in driving power stages [1] and in producing voltage pulses of very short durations [2].

In the following we first describe the block-diagram (§ 1) of the pulse-generator circuit we have used with thyatron tubes; further we discuss some applications of practical importance (§2 and 3).

§ 1. Block-diagram of the circuit

The block-diagram of the pulse generator circuit producing short pulses is shown in Fig. 1.

In the initial state both thyatron tubes are cut off by a negative grid bias. If only one of the thyatron tubes, for instance T_1 is fired by feeding a positive trigger pulse V_1 into its grid the capacitor C_{01} discharges through resistor R . The front of the positive pulse appearing on resistor R is very steep and has an amplitude of about E_1 . The same process takes place if thyatron tube T_2 is fired by a positive trigger pulse V_2 . In this case, however, the discharge of capacitor C_{02} produces a negative pulse of an amplitude of about E_2 on the resistor R . By the proper choice of the circuit elements and the values E_1

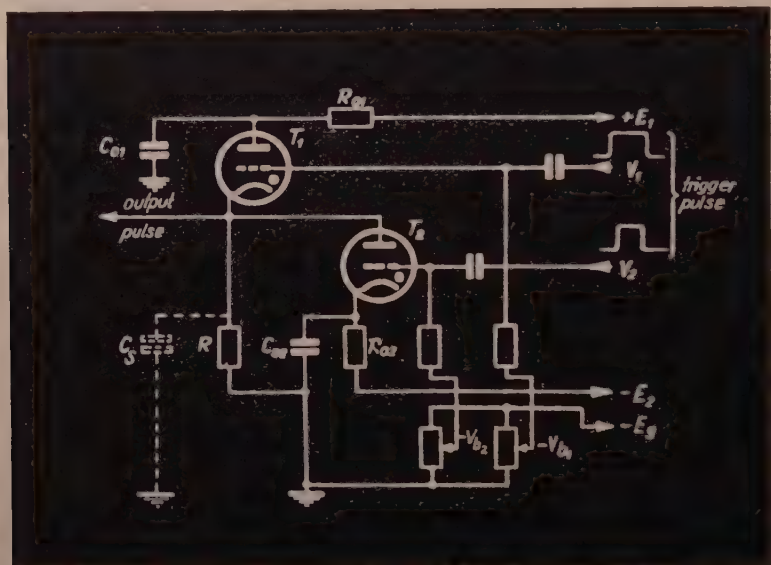


Fig. 1

and E_2 the amplitudes of the positive and the negative pulse can be made practically equal.

Thus it is evident that if the thyatron T_2 is fired at a time τ' counted from the starting of thyatron T_1 a steep positive pulse of a duration of approximately τ' is obtained. If the tubes are fired in reverse order the output pulse becomes negative. If tubes T_1 and T_2 are fired simultaneously no output signal is produced.

Our considerations refer, of course, to the only case when the time interval between the firing of the two tubes is shorter than the duration of the signals produced by them.

The circuit is not only suitable for the production of positive and negative pulses but can also be used as an anticoincidence circuit producing pulses only if the trigger pulses do not arrive simultaneously at the grids of T_1 and

T_2 . Since our circuit enables the sequence of the trigger pulses V_1 and V_2 to be determined from the sign of the pulses appearing on resistor R , the arrangement can also be used to ascertain the order of time of the anticoincidence pulses (V_1 and V_2) if a biased pair of diodes is connected to the common point of resistor R and the cathode of T_2 .

We deal briefly with the role of ionisation time in the circuit described. The discharge in the thyratron tubes takes place with a time shift of about $0.1 \mu\text{sec}$ in relation to the positive pulse fed into the grid. Accordingly, the signals on R appear with the time shifts τ_{01} and τ_{02} in relation to their respective trigger pulses V_1 and V_2 . Thus the exact duration of the pulse produced by the circuit in the case of positive output pulses is

$$\tau_+ = \tau' + \tau_{02} - \tau_{01} \quad (1)$$

and in the case of negative output pulses

$$\tau_- = \tau' + \tau_{01} - \tau_{02} \quad (2)$$

If

$$\tau_{01} \cong \tau_{02} = \tau_0$$

we get in either case a signal of duration

$$\tau_+ = \tau_- = \tau' = \tau.$$

The delay of this signal with respect to the first trigger pulse is τ_0 . It is, of course, essential for the operation of the circuit that τ_{01} and τ_{02} should be constant in time or, more precisely, that their possible variations should be negligible with respect to τ . Otherwise there appears a jitter in the signal length and in the delay with respect to the triggering signal. Investigations of the variation of τ_0 have shown [3] that the variation of the ionisation time in 2D21 type tubes is very slight and under normal operating conditions does not exceed $1 \mu\text{sec}$.

In §s 2 and 3 we shall describe two applications of the above circuit:

a) Pulse-generator for driving power stages: a circuit for producing positive square pulses of durations of $0.25-1.5 \mu\text{sec}$ with amplitudes of about 250 V and a maximum repetition frequency of 10 kHz.

b) Pulse-generator for producing positive and negative μsec pulses: pulses of minimum durations of $6 \mu\text{sec}$ with amplitudes of about 80 V and with a maximum repetition frequency of 10 kHz.

Type b) can also be used as an anticoincidence circuit. The dimensioning of the circuit will only be discussed in detail for the simple case a); the components of type b) can be determined on the same principle.

§ 2. Driving of power stages

High power pulses are generally produced by power stages controlled by a driver producing positive signals. In designing the driver the following aspects must be taken into consideration :

1. The amplitude of the positive pulse produced by the driver has to exceed the cutoff voltage of the amplifier tubes employed in the power stages. The cutoff voltage is about -200 V at an anode voltage of 10 kV.

2. The output resistance of the driving stage must be as small as possible to prevent the grid current of the amplifier tube of the power stage from disturbing the output signal of the driving stage.

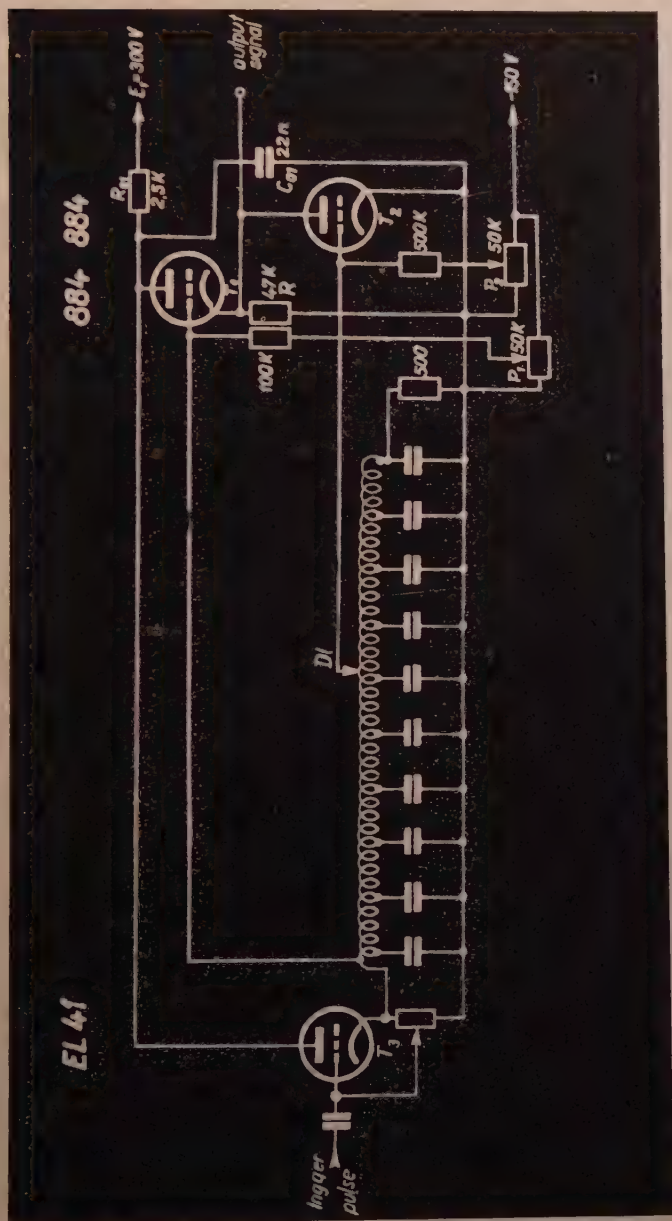
3. If it is important that by means of the power stages square pulses should be produced the sum of the rise time and the fall time of the signal of the driving stage must be much smaller than the length of the pulse. It should be noted that the deformation of the pulse top (e. g. oscillations) is of no importance if the power (amplifier) tube is driven to a zero grid voltage, as the grid current arising in the tube smoothes the top of the signal.

4. To make the driving stage as versatile as possible the repetition frequency of the output signal should be varied within wide limits. In the present case this means that the upper limit of the repetition frequency must be as high as possible.

Of the requirements enumerated concerning the driving stage the first three would be difficult to satisfy with multivibrator circuits containing normal vacuum tubes. Accordingly, it seems more suitable to use thyatron tubes, and thus to produce pulses of durations of about $0,25$ and $1,5$ μsec . We employed the circuit shown in Fig. 2¹ which differs from that shown in Fig. 1 only in that the supply voltage $-E_2$ and the elements C_{02} and R_{02} are omitted as the driving stage has to produce only positive pulses of comparatively long durations.

In the initial state both thyatrons T_1 and T_2 are cut off by the negative grid voltage supplied by the bias potentiometers P_1 and P_2 , respectively. At the same time capacitor C_{01} is charged to the anode voltage E_1 through resistor R_{01} . If, owing to the trigger pulse, a positive pulse appears on the cathode resistor of the cathode follower the thyatron T_1 is fired with a delay equal to its ionisation time. At the same time the storage capacitor C_{01} discharges and a very steep voltage step of amplitude E_1 arises on the loading resistor R . When the trigger pulse reaches the grid of thyatron tube T_2 with a delay τ corresponding to the duration of the pulses to be produced, the tube T_2 is also fired and thus the loading resistor R becomes short-circuited. The pulse triggering the tube T_2 is delayed on the delay-line DL . By the firing of the tube T_2 the capacitor

¹ It should be noted that delay has already been used for the control of the pulse length [4]; in our arrangement shown in Fig. 2 the circuit seems much simpler.



¹ In Fig. 2 the coupling condensers of tubes T_1 and T_2 are not exhibited.

C_{01} , of course, discharges through the two thyratrons and thus the thyratrons are extinguished.

This circuit produces a positive voltage pulse of duration τ on the loading resistor R . The pulse has an amplitude of about E_1 and there is a delay τ_{01} to the front of the trigger pulse.

In what follows we shall sum up the aspects to be taken into consideration in the choice of the components of the circuit shown in Fig. 2.

For a continuous operation of the circuit capacitor C_{01} has to be re-charged to the voltage E_1 before the arrival of the new trigger pulse. Thus the time constant of the charging circuit must be as small as possible to reduce the permissible minimum of the time interval between the subsequent trigger pulses. The lower limit of the value of $C_{01} \cdot R_{01}$ is given by the deionisation time.

The amplitude of the voltage pulses produced by the pulse-generator is independent of the value of R thus in the choice of the resistance R the maximum ratings of the thyratrons must be considered above all. This means that the sum of the current generated by the discharge of the condenser C_{01} in the conducting state of the two thyratrons and the current $i \sim \frac{E_1}{R_{01} + R}$

due to the supply voltage should not exceed the permissible anode current maximum of the tube. (This condition has to be fulfilled in determining the value of R_{01} as well.) The length of the signal to be produced also plays an important role in the choice of the value of R .

If the shape of the signal top produced by the pulse generator is of importance — e. g. when the pulse generator is used for purposes other than the driving of power stages — the voltage of the capacitor C_{01} should not vary much during the break-down of the thyatron T_1 until the voltage step is cut off by the thyatron T_2 . This latter condition can be satisfied by choosing the time constant $R \cdot C_{01}$ of the discharge circuit much greater than the pulse duration to be produced.

To provide short rise time of pulses the stray capacitance of the common point of resistor R and the plate of thyatron T_2 should be sufficiently small. This means that the thyatron T_1 must be heated from a heating power unit with low stray capacitance. The stray capacitance C_s is also important for the output signal amplitude, since the amplitude is determined by the expression

$$E \cdot \frac{C_s}{C_{01}}$$

The oscillograms of the pulses produced by the circuit in Fig. 2 are shown in Figs. 3/a and 3/b in the case when the length of the pulses is 0,25 μsec and 1,5 μsec , respectively. It can be seen from the figures that the sum of the rise time and fall time is about 0,05 μsec and the amplitude of the pulse is greater than 250 V. These pulses can be produced with a maximum repetition frequency

of 10 kHz. By driving a conventional high voltage power stage with the signals shown in Figs. 3/a and 3/b, the pulses reproduced in Figs. 4/a and 4/b are obtained. The amplitude of these signals is about 5 kV. In the figures the effect of the grid current on the formation of the pulse tops can be well distinguished.

The lower limit of the pulse duration obtainable by the circuit in Fig. 2 is determined by the sum of the rise and the fall time of the pulse.

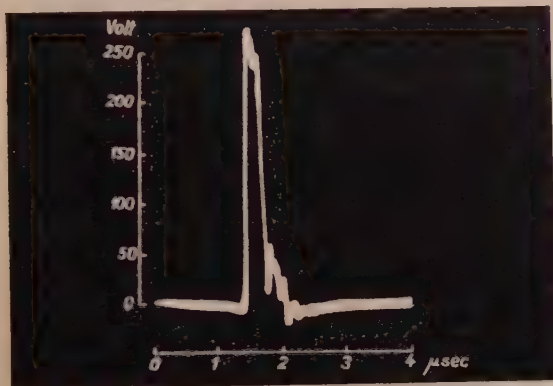


Fig. 3/a



Fig. 3/b

As can be seen the pulses shown in Figs. 4/a and 4/b satisfy our requirements mentioned above. It should be noted that the driving pulse amplitude can be easily increased; in the present case the upper limit of 300 V of the increase was determined by the permissible maximum of the plate voltage of 884 type thyatrons.

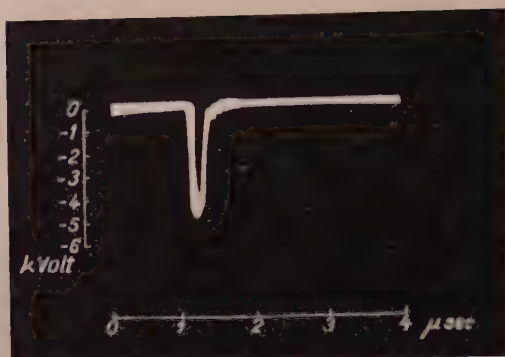


Fig. 4/a

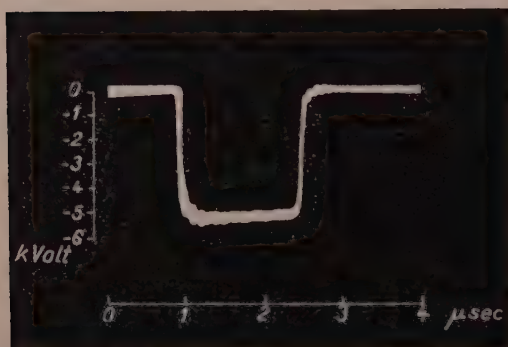


Fig. 4/b

§ 3. Production of pulses of μsec duration

The requirements concerning the production of μsec pulses are the following:

1. The internal resistance on which the pulse appears should equal the characteristic resistance of cables commercially available. The order of magnitude of the latter resistance is about $10^2 \Omega$.
2. The variation of the pulse delay to the trigger pulse should be much smaller than the duration of the pulse itself.
3. The circuit should not be sensitive to the duration and amplitude of the trigger pulse.

This requirements must be maintained also if the circuit is used as an anticoincidence circuit.

For the fulfillment of the above requirements it is expedient to use a circuit based on the block-diagram shown in Fig. 1.

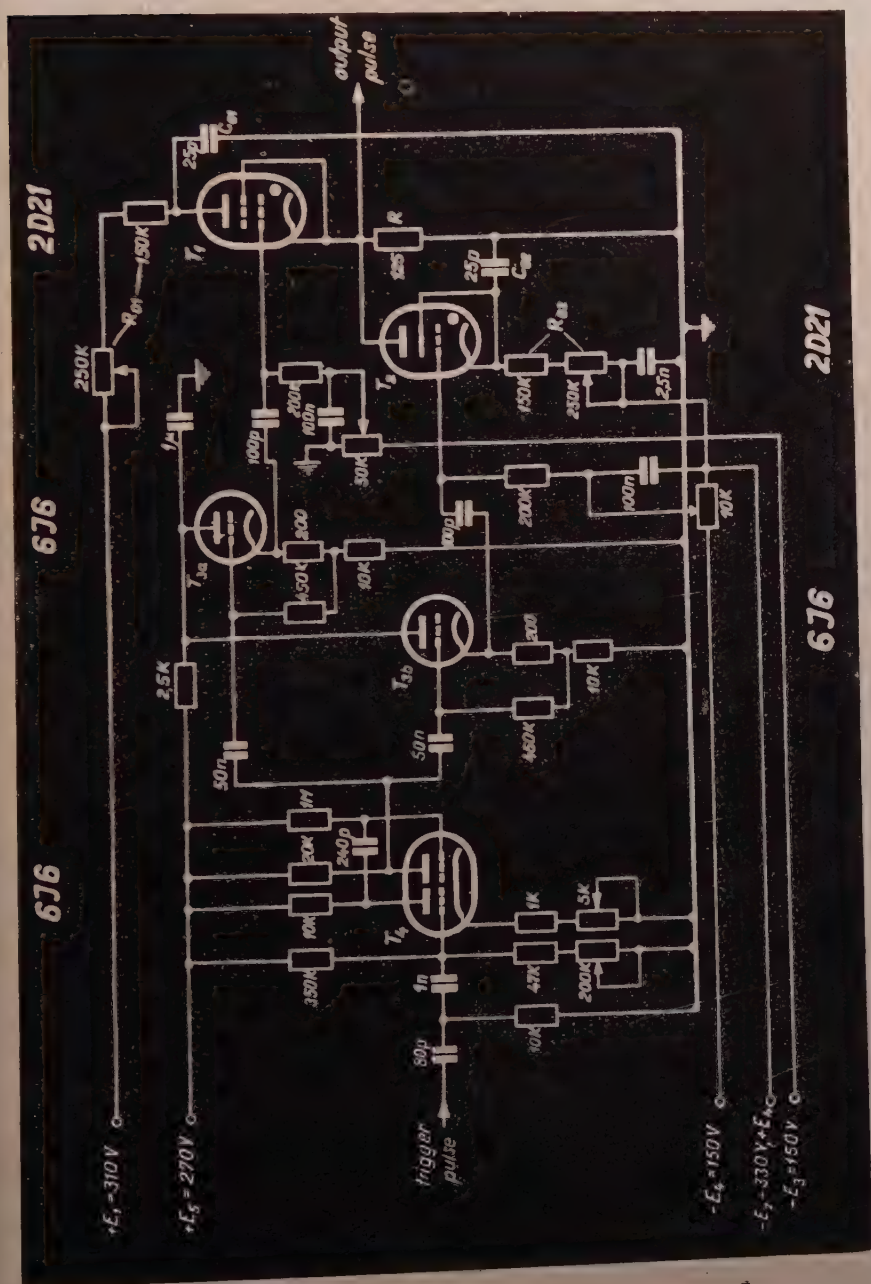


Fig. 5

The complete block-diagram of our arrangement is shown in Fig. 5. The essential parts of the circuit have already been described in connection with the charging circuit $C_{01}R_{01}$ and the discharge circuit $C_{01}R$ of tube T_1 , which are shown in Fig. 2; the circuit in Fig. 5 can be regarded as a combination of two such circuits. Thus in the following we shall restrict ourselves to problems not yet dealt with in § 2. Accordingly, we discuss in particular the trigger stage regulating the duration of pulses and the discharge circuit. The trigger stage

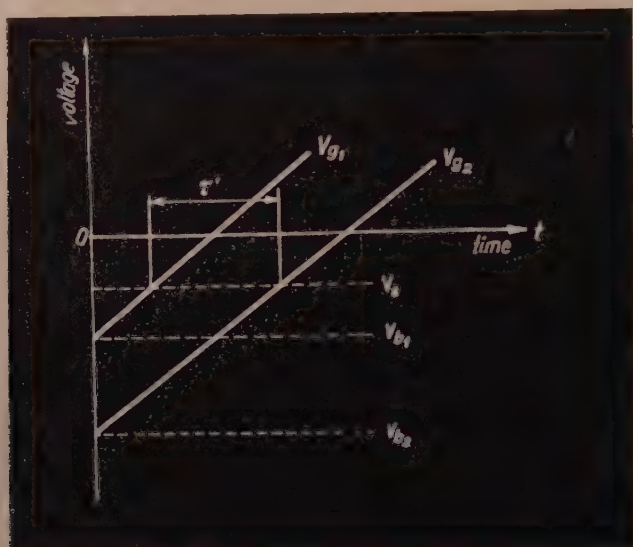


Fig. 6

firing tubes T_1 and T_2 consists of multivibrator T_4 and of cathode-followers T_{3a} and T_{3b} . These latter prevent the grid current due to the starting of one of the thyratrons from reacting on the other thyatron through the multivibrator. The multivibrator T_4 supplies pulses of a rise time τ_r , which are fed through the cathode-followers into the grid of thyratrons T_1 and T_2 cut off by the negative bias V_{b1} and V_{b2} , respectively. If the anode voltages E_1 and E_2 are given the firing of the thyratrons T_1 and T_2 can take place at the starting voltages V_{s1} and V_{s2} , respectively. The variation in time of voltages V_{g1} and V_{g2} produced by the driving signal V on the control grid of thyratrons T_1 and T_2 is shown in Fig. 6 for $V_{s1} = V_{s2} = V_s$ and $|V_{b1}| < |V_{b2}|$. As can be seen in the figure the voltage of the control grids of the two tubes rises to the necessary starting voltage V_s with a delay τ' . Since $|V_{b1}| < |V_{b2}|$ the tube T_1 is fired first and thus a pulse of positive polarity is produced. The length of the output signal and its delay relative to the starting pulse can be determined from what has been said in § 1.

Keeping one of the two bias constant output pulses of various lengths and polarities can be produced by regulating the other bias. In order to prevent the pulses from jitter the rise time of the signals of multivibrator T_4 must be



Fig. 7/a



Fig. 7/b

constant in time. In the present case the signal produced by the multivibrator has a rise time of $\tau_r = 0,5 \mu\text{sec}$ and an amplitude of 75 V.

As the characteristic resistance of the cable used for delaying and transmitting pulses of μsec duration is about 100Ω the value of the loading resistance R of the discharge circuit has to be chosen 125Ω . Thus, however, as mentioned in § 2, the peak current in the thyatron tubes increases and

therefore the circuit cannot contain 884 type tubes. Therefore we employed 2D21 type thyratrons of a higher peak current load. Further advantages of the use of this type of tube are a smaller anode-grid capacitance and a more stable starting mechanism than those of the 884 type.

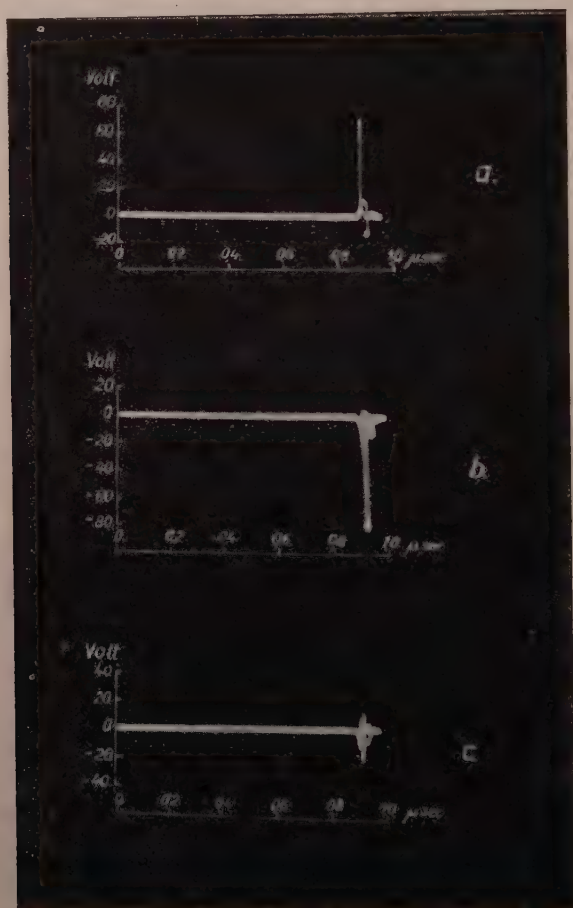


Fig. 8/a, b, c

The output signal of the circuit shown in Fig. 5 was investigated on the screen of a triggered circular oscilloscope [5]. 360° on the screen are equivalent to $60 \mu\text{sec}$ duration. The shortest signal which can be obtained by the circuit in Fig. 5 is shown in Fig. 7/a in natural size. This signal has a duration of about $6 \mu\text{sec}$ and an amplitude of about -80 V . The jitter is — in accordance with the data [3] — about $1 \mu\text{sec}$. The duration of the pulses can be regulated, as has been mentioned, by varying the bias of thyatron T_1 and T_2 . Fig. 7/b

shows a signal of 16,5 μsec duration. In order to obtain a clear-cut base line the pulse generator output signal was fed into the central electrode of the circular oscilloscope only at every second triggering of the sweep. Photographs 7/a and 7/b have been made with an exposition of 10 sec at an average repetition rate of $10^4/\text{sec}$ of the sweep.

The positive and the negative signal produced by means of the pulse generator are shown in Fig. 8/a and 8/b, respectively. We chose pulses of durations longer than the minimum (about 25 μsec) as such pulses are easier to photograph. It can be seen that the shape of the positive and the negative signals is similar and their duration is equal. If the tubes T_1 and T_2 are fired simultaneously the signal shown in Fig. 8/c is obtained. The amplitude of this signal is about one third of the amplitude of the positive and negative signals.

I should like to express my thanks to Prof. L. Jánossy for valuable suggestions and to M. Mezey for his interest in this work. Thanks are also due to K. Titschka and S. Dési for their assistance in the construction of our apparatus and for help with the measurements.

REFERENCES

1. G. N. Glasoe and J. V. Lebacqz: Pulse Generators, Radiation Laboratory Series, McGraw-Hill, London, 1949.
2. I. A. D. Lewis and F. H. Wells: Millimicrosecond Pulse Techniques, Pergamon Press, London, 1954.
3. I. A. D. Lewis and F. H. Wells: Millimicrosecond Pulse Techniques, p. 110, Pergamon Press, London, 1954.
4. B. Chance et al.: Waveforms, Radiation Laboratory Series, McGraw-Hill, London, 1949.
5. A. Dési and Zs. Náray, Acta Phys. Hung. 5, 83, 1955.

ГЕНЕРАТОР ИМПУЛЬСОВ С ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ И ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ПОЛЯРНОСТЬЮ И МИЛЛИМИКРОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ

Ж. НАРАИ

Резюме

Ниже описанный импульсный генератор вырабатывает импульсы при помощи двух тиратронов. Первый тиратрон определяет начальную часть, а второй конечную часть выходного импульса. Длительность выходного импульса может быть регулирована с изменением задержки пусковых импульсов тиратронов.

В зависимости от очередности срабатывания тиратронов, выходный импульс может иметь положительный или отрицательный полярность. Если пусковые импульсы поступают на вход обоих тиратронов одновременно, то выходного импульса нет, т. е. генератор может работать в режиме антисовпадения. Этот генератор на основании упомянутых свойств особенно пригоден для исследования таких явлений, у которых необходимо определить очередность двух сигналов по времени. Выходной сигнал создается на малом внутреннем сопротивлении и имеет крутой фронт и срез.

В настоящей статье описывается два прибора, в которых используется вышеупомянутый принцип.

а) Первый прибор вырабатывает импульсы с длительностью 0,25—1,5 μsec и амплитудой около 250 В положительной полярностью при частоте повторения 10 кГц.

б) Второй прибор вырабатывает импульсы с длительностью 6 μsec и амплитудой около 80 В положительной и отрицательной полярностью при частоте повторения 10 кГц.

Первый прибор излагается подробно, описан принцип двухтиратронного импульсного генератора и указаны расчетные данные.



DIE OBERFLÄCHENENERGIE ANGEREGETER ATOMKERNE

Von

G. MARX und G. SZAMOSI

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER ROLAND-EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von K. F. Novobátzky — Eingegangen: 24. I. 1955)

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie der Atomkerne. Aus der Anwendung der von *Born* und *Courant* zur Erklärung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ausgearbeiteten statistischen Methoden auf die Verhältnisse des Atomkernes ergibt sich, dass die Oberflächenspannung mit der Erhöhung der Anregungsenergie des Atomkernes beträchtlich abnimmt. Diese Tatsache dürfte bei der Deutung einiger Kernprozesse einen nützlichen Anhaltspunkt bieten.

Der Atomkern zeigt in vieler Hinsicht die Eigenschaften eines Flüssigkeitstropfens mit Oberflächenspannung. Der Oberflächenspannung kommt in der bekannten halbempirischen Formel der Bindungsenergie eine bedeutende Rolle zu, u. zw. bei der Behandlung der bei kleinen Anregungsenergien auftretenden kapillaren Oberflächenwellen, z. B. bei der Kernspaltung. In diesem Zusammenhang taucht die Frage auf, ob die Oberflächenspannung eines Atomkernes vom Energiegehalt des Kernes abhängt, und wenn ja, dann in welcher Weise. Es ist bekannt, dass bei Flüssigkeitstropfen die Oberflächenspannung stark durch die Temperatur bedingt ist. *Eötvös* wies darauf hin [1], dass die der Grundgleichung $pV = RT$ der Gase analoge Gleichung

$$\gamma f = K(T_K - T) \quad (1)$$

bei den meisten Stoffen die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung γ in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen beschreibt. (Hier bezeichnet f die Oberfläche eines Flüssigkeitstropfens von 1 Mol, T die absolute Temperatur, K eine universelle Konstante und T_K eine für den Stoff charakteristische, ungefähr mit dessen kritischer Temperatur übereinstimmende Grösse.) Mit der theoretischen Untersuchung des in Gleichung (1) ausgedrückten *Eötvösschen* Gesetzes haben sich mehrere Forscher befasst [2], [3], [4], doch gelang es erst *Born* und *Courant* [5], seine genaue Ableitung mit den Methoden der statistischen Mechanik anzugeben. Will man die Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Atomkerne von der Anregungsenergie untersuchen, so erscheint der Gedankengang von *Born* und *Courant* als der geeignetste Ausgangspunkt hierfür, da die darin angewandten Methoden der statistischen Mechanik von der Beschaffenheit des Stoffes nahezu unabhängig sind und so auch für die Atomkerne einen Sinn haben.

Wie bekannt, stammt die Oberflächenspannung daher, dass während die Wirkungskugel des sich im Inneren einer Flüssigkeit befindlichen Teilchens von den anderen Teilchen kugelsymmetrisch angefüllt wird, bei dem sich an der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen Teilchen nur die Hälfte der Wirkungskugel angefüllt ist, so dass die auf das Teilchen einwirkende Kohäsionskraft eine in die gefüllte Halbkugel (ins Tropfeninnere) gerichtete Resultierende hat. Laut *Born* und *Courant* lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung auf zwei Ursachen zurückführen. Einerseits nimmt mit der Erhöhung der Temperatur der Abstand der Teilchen voneinander zu, so dass sich die Anzahl der in einer Wirkungskugel befindlichen Teilchen vermindert, was dann die Abnahme der sich aus den Kohäsionskräften ergebenden Oberflächenspannung nach sich zieht. Andererseits entstehen bei Erhöhung der Temperatur an der Oberfläche kapillare Wellen mit einer Spektralverteilung, die der Planckschen ähnlich ist. Wenn die Wellenlänge von der Grössenordnung des Durchmessers der Wirkungskugel ist, wird die Wirkungskugel des sich an der Oberfläche befindlichen Teilchens von der Flüssigkeit nicht genau zur Hälfte ausgefüllt, sondern bald mehr oder bald weniger, was gleichfalls eine Verminderung der Oberflächenspannung zur Folge hat. Beide Erscheinungen treten auch beim Atomkern auf, es ist also auch dort zu erwarten, dass die Oberflächenspannung im angeregten Zustand des Kernes einen kleineren Wert aufweist als im Grundzustand. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun eine annähernde Schätzung der Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Kernes von der Anregungsenergie zu geben.

I

Entsprechend der oben gesteckten Aufgabe, sei zuerst die von *Born* und *Courant* gegebene Ableitung untersucht, wobei den Eigenschaften des Atomkerns entsprechende Modifikationen eingeführt werden. Es ist bekannt, dass zwischen der freien Energie F eines Flüssigkeitstropfens, seiner Oberfläche f und seiner Oberflächenspannung γ der folgende Zusammenhang besteht

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial f} \right)_{T, V} \quad (2)$$

F besteht aus zwei Teilen: aus einem Glied F_D , das von der materiellen Zusammensetzung und der Dichte der Flüssigkeit (also von der auf die Teilchen wirkenden Kohäsionskraft) abhängt, und aus der freien Energie der Wellenoszillationen der Oberfläche (eventuell auch des Volumens) F_K :

$$F = F_D + F_K \quad (3)$$

Berücksichtigt man, dass die Energie eines Wellenoszillators $\varepsilon_n = nh\nu$ ist, so ergibt sich nach der Boltzmannschen Statistik:

$$F_K = -kT \int_0^{\nu_m} \log \sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} dZ(\nu) = kT \int_0^{\nu_m} \log \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) dZ(\nu). \quad (4)$$

Die hier vorkommende maximale Frequenz ν_m kann bestimmt werden, wenn man die Amplituden der einzelnen Schwingungen als Normalkoordinaten einführt und in Betracht zieht, dass deren Zahl nicht grösser sein kann als die Zahl der Freiheitsgrade der sich in der untersuchten Stoffmenge befindenden Teilchen. Ist deren Anzahl A , so ergibt sich also

$$Z(\nu_m) = 3A. \quad (5)$$

Hier bedeutet $Z(\nu_m)$ die Zahl der bis zur maximalen Frequenz ν_m vorkommenden Wellenformen und $dZ(\nu)$ die Zahl der Wellenformen des Frequenzintervalls zwischen ν und $\nu + d\nu$.

Es sei nun auf Grund der Gleichungen (2), (3) und (4) die Oberflächenspannung berechnet:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F_D}{\partial f} \right)_{T, \nu} + kT \frac{\partial}{\partial f} \int_0^{\nu_m} \log \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) dZ(\nu).$$

Bezeichnet man das erste Glied mit γ_D und führt man im zweiten Glied die Differentiation durch, so erhält man nach partieller Integration

$$\gamma = \gamma_D + kT \left[\frac{\partial Z(\nu_m)}{\partial \nu_m} \frac{\partial \nu_m}{\partial f} + \frac{\partial Z(\nu_m)}{\partial f} \right] \log \left(1 - e^{-\frac{h\nu_m}{kT}} \right) - \quad (6)$$

$$- kT \int_0^{\nu_m} \frac{\partial Z(\nu)}{\partial f} \frac{\frac{h}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu.$$

Wenn man schliesslich beide Seiten der Gleichung (5) nach der Oberfläche differenziert, dann kann bei Berücksichtigung der gewonnenen Gleichung

$$\frac{\partial Z}{\partial \nu_m} \frac{\partial \nu_m}{\partial f} + \frac{\partial Z}{\partial f} = 0$$

der Ausdruck (6) auf folgende einfache Form gebracht werden :

$$\gamma = \gamma_D - kT \int_0^{\frac{h\nu_m}{kT}} \frac{\partial Z(kTh^{-1}x)}{\partial f} \frac{dx}{e^x - 1}.$$

Wenn $Z(\nu)$ der Oberfläche f und der n -ten Potenz der Frequenz ν proportional ist, dann lässt sich der Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der Anregungsenergie der kapillaren Wellen in einfacher Weise beschreiben. Die Anregungsenergie ist nämlich

$$U = \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} dZ(\nu) \quad (7)$$

und kann, wie folgt, umgestaltet werden :

$$U = n kT \int_0^{\frac{h\nu_m}{kT}} Z(kTh^{-1}x) \frac{dx}{e^x - 1}.$$

Bei Benutzung dieses Ausdruckes ergibt sich dann

$$\gamma = \gamma_D - \frac{1}{n} \frac{U}{f}.$$

Es ist noch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Gliedes γ_D durchzuführen. Es sei angenommen, dass dieses (ausser von der Beschaffenheit des Stoffes) nur von der Dichte abhängt und dass es deren s -ter Potenz proportional ist :

$$\gamma_D = D \varrho^s,$$

wo $\varrho = \frac{A}{V}$ die Teilchendichte bedeutet. In diesem Falle gilt die Gleichung

$$\frac{d\gamma_D}{dT} = -s \alpha \gamma_D,$$

wo

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

der kubische Wärmeausdehnungskoeffizient (bzw. eine diesem proportionale Grösse) ist. Aus diesem lässt sich, wenn $\alpha(T)$ bekannt ist, nunmehr $\gamma_D(T)$ wie folgt bestimmen:

$$\gamma_D(T) = \gamma_0 e^{-s \int_0^T \alpha(\tau) d\tau},$$

also

$$\begin{aligned} \gamma(T) &= \gamma_0 e^{-s \int_0^T \alpha(\tau) d\tau} - kT \int_0^{\frac{h\nu_m}{kT}} \frac{\partial Z(kTh^{-1}x)}{\partial f} \frac{dx}{e^x - 1} = \\ &= \gamma_0 e^{-s \int_0^T \alpha(\tau) d\tau} - \frac{1}{n} \frac{U}{f}. \end{aligned}$$

γ_0 ist die Oberflächenspannung am absoluten Nullpunkt, die beim Atomkern der Weizsäckerschen halbempirischen Formel der Bindungsenergie entnommen werden kann, woraus sich dann

$$\gamma_0 = 6,25 \cdot 10^{25} \frac{\text{MeV}}{\text{cm}^2}$$

ergibt [6]. Zur zahlenmässigen Bestimmung des Wertes von $\gamma(T)$ müssen die konkreten Ausdrücke für $\alpha(T)$ und $Z(\nu)$ bekannt sein.

II

Über den Wärmeausdehnungskoeffizienten des Atomkernes stehen bloss wenige Angaben zur Verfügung. Die Temperaturabhängigkeit des Kernvolumens lässt sich nur theoretisch, mit Hilfe einzelner konkreter Kernmodelle feststellen. Bei mässigen Anregungsenergien kann man nach Reihenentwicklung von $\alpha(T)$ mit der einfachen Formel

$$\alpha(T) = Bk^2 T \quad (8)$$

rechnen. Für den Wert von B gelangt man auf Grund verschiedener Annahmen zu verschiedenen Werten, doch haben diese zum Glück dieselbe Grössenordnung [7]. Es darf angenommen werden, dass man keinen grossen Fehler begeht, wenn man mit dem Wert

$$B = 6 \cdot 10^{-3} \text{ MeV}^{-2}$$

rechnet. Mit diesem Wert ergibt sich

$$\gamma_D = \gamma_0 e^{-\frac{s}{2} B(kT)^2} \quad (9)$$

Die Zahl s liegt nahe zu 1. Bei Annahme gewöhnlicher zentraler Kernkräfte (z. B. des skalaren Yukawa-Potentials) erhält man $s = 2$ [8], [9].

III

Zur Bestimmung der Verteilungszahl $Z(\nu)$ gelangt man auf die folgende Weise: aus der statistischen Mechanik ist bekannt, dass im Phasenraum von $2+2$ Dimensionen die Grösse einer Zelle h^2 beträgt, dass also die Zahl der bis zu der maximalen Wellenzahl λ auf der Oberfläche von der Grösse f entstehenden kapillaren Wellenformen

$$Z(\lambda) = \frac{f\pi p^2}{h^2} = \frac{\pi f}{\lambda^2} \quad (10)$$

ist. (Hier bezeichnet $p = h/\lambda$ den Impuls eines Quants.) Erforderlich ist noch die Aufstellung des Zusammenhanges zwischen der Wellenlänge λ und der Frequenz ν . *Born* und *Courant* setzen bei der Ableitung des auf Flüssigkeiten bezüglichen Eötvösschen Gesetzes eine dispersionsfreie Wellenfortpflanzung voraus: $\lambda\nu = v$ und nehmen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v als das $2^{-1/2}$ -fache der Schallgeschwindigkeit an. (Auf diese Weise würde der Wert von v im Kern ungefähr 1/10 der Lichtgeschwindigkeit betragen [10].) In der modernen Literatur verwendet man jedoch bei den kapillaren Wellen an der Kernoberfläche einen anderen Zusammenhang [11], [12]. Nach *Bethe* ist

$$\lambda = \left(\frac{2\pi\gamma}{\varrho M} \right)^{1/3} \nu^{-2/3},$$

wo ϱM die Massendichte bedeutet. Bei Benutzung dieses Ausdruckes gelangt man zur Formel

$$Z(\nu) = \pi f \left(\frac{\varrho M}{2\pi\gamma} \right)^{2/3} \nu^{4/3} \quad (11)$$

Setzt man die Gleichungen (9) und (11) ein, so erhält man für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung folgenden Ausdruck:

$$\gamma(T) = \gamma_0 e^{-B(kT)^2} - \left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/3} \left(\frac{\varrho M}{\gamma h^2} \right)^{2/3} (kT)^{7/3} \int_0^{\frac{h\nu_m}{kT}} \frac{x^{4/3}}{e^x - 1} dx. \quad (12)$$

Bei der Berechnung des Integrals ist zu berücksichtigen, dass die Formel für die Bestimmung der maximalen Frequenz

$$\pi f \left(\frac{\varrho M}{2 \pi \gamma} \right)^{2/3} v_m^{4/3} = 3 A$$

erhalten. Hieraus ist ersichtlich, dass z. B. bei einem Kern von einer Massenzahl $A = 100$ der Wert von $h v_m \approx 60$ MeV. Aus diesem Grunde kann man bei geringen Anregungsenergien kT die obere Grenze des in Gleichung (12) vorkommenden Integrals bis Unendlich ausdehnen. In diesem Falle lässt sich durch Heranziehung der Integralformel

$$\int_0^{\infty} \frac{x^n}{e^x - 1} dx = \Gamma(n+1) \zeta(n+1)$$

das Integral durch Γ - und ζ -Funktionen ausdrücken, so dass sich

$$\Gamma\left(\frac{7}{3}\right) \zeta\left(\frac{7}{3}\right) = 1,694$$

ergibt.

Im Ausdruck (12) steht γ auch im zweiten Glied der rechten Seite. Dieses Glied hat jedoch im allgemeinen einen kleinen Wert, so dass man keinen grossen Fehler begeht, wenn man γ auf der rechten Seite durch γ_0 ersetzt. In diesem Falle gelangt man zu folgendem Ausdruck:

$$\gamma(T) = \gamma_0 \left[e^{-B(kT)^2} - C(kT)^{7/3} \right],$$

wo

$$C = \left(\frac{\pi}{4} \right)^{1/3} \left(\frac{\varrho M}{h^2} \right)^{2/3} \Gamma\left(\frac{7}{3}\right) \zeta\left(\frac{7}{3}\right) \gamma_0^{-5/3} = 0,0043 \text{ MeV}^{-7/3}.$$

Dies ist also die gesuchte, auf Atomkerne anwendbare Formel der Oberflächenspannung als Funktion der Temperatur und bekannter Konstanten. Um mit den wirklichen Anregungsenergien rechnen zu können, muss auch die Beziehung zwischen der Anregungsenergie und der Temperatur angegeben werden. Unter Heranziehung der Gleichungen (7) und (11) erhält man

$$U = \frac{\pi^{1/3}}{3} \left(\frac{4 \varrho M}{\gamma h^2} \right)^{2/3} f(kT)^{7/3} \int_0^{\frac{h v_m}{kT}} \frac{x^{4/3}}{e^x - 1} dx$$

oder in der auch weiter oben benutzten Näherung

$$U = \beta (kT)^{7/3},$$

wo

$$\beta = \frac{\pi^{1/3}}{3} \left(\frac{4 \rho M}{\gamma_0 h^2} \right)^{2/3} f\Gamma\left(\frac{7}{3}\right) \zeta\left(\frac{7}{3}\right) = 0,099 \text{ MeV}^{-4/3} A^{2/3}.$$

Hieraus kann nun der Zusammenhang zwischen Anregungsenergie, Temperatur und Oberflächenspannung bestimmt werden (Tabelle I).

TABELLE I

U	kT	$\gamma(T)/\gamma_0$
0 MeV	0 MeV	1
25	2,886	0,89
50	3,87	0,80
75	4,61	0,71
100	5,21	0,62

In der obenstehenden Tabelle wurde mit einem Kern von der Massenzahl $A = 100$ gerechnet. Die kritische Temperatur des Atomkerns (diejenige, bei der γ Null wird und bei der sich der Atomkern aus einer flüssigkeitsartigen Substanz zu einer gasartigen umwandelt) tritt bei einer Temperatur von ungefähr $kT = 8-9$ MeV auf.

Es ist also ersichtlich, dass sich die Oberflächenspannung bei einer Anregungsenergie von 100 MeV auf etwa die Hälfte vermindert, doch ist ihre Verminderung auch im Falle kleinerer Anregungsenergien ziemlich beträchtlich (10–20%).

IV

Born und *Courant* konnten das Eötvössche Gesetz (1) aus der Formel

$$\lambda = \frac{v}{\nu} \quad (13)$$

im Grenzfall $kT \gg h\nu_m$ herleiten, wobei sie $s = \frac{2}{3}$ nahmen. Wird die Formel (13) in die Gleichung (10) eingesetzt, so erhält man für die Oberflächenspannung folgenden Ausdruck:

$$\gamma'(T) = \gamma_0 e^{-\frac{s}{2} B(kT)^2} - \frac{\pi}{v^2 h^2} (kT)^3 \int_0^{\frac{h\nu_m}{kT}} \frac{x^2}{e^x - 1} dx.$$

Geht man auf den Grenzfall $h\nu_m \gg kT$ über und setzt man die für den Atomkern charakteristischen Werte ein, so ergibt sich jetzt

$$\gamma'(T) = \gamma_0 \left(e^{-\frac{s}{2} B(kT)^2} - C' (kT)^3 \right),$$

wo

$$C' = \frac{\pi \Gamma(3) \zeta(3)}{v^2 h^2 \gamma_0} = 0,00081 \text{ MeV}^{-3}.$$

Hier ist $\Gamma(3) = 2$, $\zeta(3) = 1,202 \dots$. Für die Anregungsenergie erhält man jetzt

$$U = \frac{2\pi f}{v^2 h^2} \Gamma(3),$$

wo $\beta' = 0,27 \text{ MeV}^{-2} \text{ A}^{2/3}$. Das Ergebnis unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der vorhergehenden Berechnung. (Die Zahlenwerte für den Kern mit dem Atomgewicht $A = 100$ sind in Tabelle II enthalten.)

TABELLE II

U	kT	$\gamma(T)/\gamma_0$
0 MeV	0 MeV	1
25	3,50	0,89
50	4,41	0,81
75	5,04	0,74
100	5,55	0,68

V

Es sei noch erwähnt, dass aus der der Gleichung (2) als Grundlage dienenden Formel

$$dF = \gamma df - SdT$$

auch noch ein anderer Ausdruck gewonnen werden kann; auf Grund dessen sich $\gamma(T)$ bestimmen lässt. Bei Bildung der zweiten partiellen Ableitung von F ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_f = - \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_T. \quad (14)$$

Bei einzelnen Modellen, wo die Entropie S unmittelbar aus der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit ermittelt werden kann, wird man von dieser Gleichung ausgehen können. (Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung lässt sich auch auf Grund des neuerdings von *Süssmann* herangezogenen «Gaströpfchen»-Modells erörtern [13].)

Auch die auf den obigen vereinfachten Annahmen beruhenden Berechnungen zeigen, dass die bei der Anregung des Atomkerns auftretende Verminderung der Oberflächenspannung nicht vernachlässigt werden darf. Die starke Temperaturabhängigkeit kann bei der Untersuchung der Anregungszustände der Atomkerne eine bedeutende Rolle spielen, so unter anderem bei der Bestimmung der relativen Spaltungs- bzw. Verdampfungswahrscheinlichkeit von hoch angeregten Atomkernen. Die Untersuchung dieser Probleme würde aber den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten.

Die Verfasser sind Frl. *M. Ziegler* für ihre wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Berechnungen, insbesondere für die Ausführung der auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Atomkerne bezüglichen Berechnungen zu bestem Dank verpflichtet.

LITERATUR

1. R. Eötvös, Ann. Phys. Chem., **27**, 338, 1886.
2. J. D. Van der Waals, Zs. f. Phys. Chem., **13**, 657, 1894.
3. A. Einstein, Ann. d. Phys., IV, **34**, 165, 1911.
4. E. Madelung, Phys. Zs., **14**, 729, 1913.
5. M. Born, R. Courant, Phys. Zs., **14**, 731, 1913.
6. L. Rosenfeld, Nuclear Forces, S. 24. North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 1948.
7. M. Ziegler, Magy. Fiz. Folyóirat, im Druck.
8. A. Gyémánt, Handbuch d. Phys., VIII, Springer Verlag, Berlin.
9. H. Dänzer, Einf. in die theor. Kernphysik, Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1948.
10. G. Marx, Acta Phys. Hung., **3**, 1, 1953.
11. H. A. Bethe, Rev. Mod. Phys., **9**, 69, 1937.
12. S. Flügge, Ann. d. Phys., V, **39**, 373, 1941.
13. G. Süssmann, ZS. f. Phys., **139**, 533, 1954.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ

Д-р. МАРКС и Г. САМОШИ

Резюме

Данная работа занимается температурной зависимостью поверхностного натяжения атомного ядра. Статистическим методом, применившим Борном и Курант получается, что с увеличением энергии возбуждения атомного ядра, поверхностное натяжение значительно уменьшается. Это может играть важную роль при рассмотрении некоторых ядерных процессов.

EINIGE BEMERKUNGEN ZU EINER VON BRILL UND PELZER VORGESCHLAGENEN METHODE ZUR BESTIMMUNG VON KRISTALLIT-DIMENSIONEN

Von
G. SCHAY und P. SZABÓ

ZENTRALFORSCHUNGSINSTITUT FÜR CHEMIE DER UNGARISCHEN AKADEMIE
DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 10. II. 1955)

Brill und Pelzer haben für die Bestimmung der Kristallitgrösse eine Methode angegeben, bei welcher das Präparat nicht die übliche Zylinderform hat, sondern aus einem Zylinderring bestehen muss. Sie verwenden ausser den Näherungen, die Laue in seinen die Bestimmung der Kristallitgrösse betreffenden Rechnungen machte noch eine weitere Näherung: sie nehmen an, dass die Dicke des Zylinderringes wesentlich kleiner ist als sein mittlerer Radius. Wir führten Rechnungen ohne Benützung dieser Näherung durch, um den Einfluss der der Methode eigenen Fehlerquellen abzuschätzen. Aus unseren Rechnungen folgern wir, dass die mit der genannten Methode erhaltenen Resultate ausserordentlich unzuverlässig sind. Daher ist die übliche Methode, die massive Zylinderpräparate benützt, der Brill-Pelzerschen Methode vorzuziehen.

1. Einleitung

Laue führte in einer seiner Arbeiten [1], die sich mit dem Zusammenhang von Kristallit-Dimensionen mit der Breite der Debye—Scherrer Linien befasst, Berechnungen für zylindrische, aus Kristallit-Pulver hergestellte Präparate durch. Brill und Pelzer [2] übertrugen Laues Berechnungen auf Präparate, welche einen zylindrischen Ring mit dünner Wand bildeten. Sie stellten fest, dass diese Präparate — im Falle nicht zu kleiner Kristallite — Debye-Scherrer Linien erzeugen müssen, welche nicht ein, sondern zwei Intensitätsmaxima besitzen. Aus der Entfernung dieser Maxima müsste man die Grösse der Kristallite berechnen können.

Während man beim üblichen Verfahren die volle Intensitätskurve der Debye—Scherrer Linien auszumessen hat, würde es hier genügen, nur den Winkelabstand zwischen den zwei Maxima festzustellen.

Im folgenden wollen wir untersuchen, inwieweit die praktische Durchführung der Methode zu zuverlässigen Resultaten führt.

2. Einfluss der Wanddicke des zylindrischen Ringes

Brill und Pelzer benutzen über die Laueschen Näherungen hinaus noch eine weitere Näherung: sie setzen voraus, dass die Dicke des Zylinderringes viel kleiner ist als sein mittlerer Radius. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit dieser Methode muss also vor allem der Fehler abgeschätzt werden, den diese Näherung verursacht.

Wir berücksichtigen in unseren Berechnungen die Korrektur, die Jones an Laues Berechnungen durchgeführt hat [3]. Demzufolge nehmen wir in unseren Formeln für den Wert der einen Konstante abweichend von Laue bzw. Brill und Pelzer — $\frac{1}{2}$ anstatt $\frac{1}{1,8}$.

Nach Berechnungen von Laue [1] ist die von dem Zylinderring gestreute Intensität I — abgesehen von konstanten Faktoren — folgendermassen gegeben

$$I(\delta) = \int_{r_1}^{r_2} \int_0^{2\pi} \frac{\varrho d\varrho d\varphi}{(\beta - \varrho \cos \varphi)^2 + a^2}, \quad (1)$$

wo

$$\delta = \sin \vartheta - \sin \vartheta_h \quad (2)$$

ist; ϑ_h ist der Bragg'sche Reflexionswinkel, 2ϑ der durch die Richtung der einfallenden und gestreuten Strahlung eingeschlossene Winkel,

$$a = \frac{R\lambda}{2\pi\varepsilon \cos^2 \vartheta_h}, \quad (3)$$

$$\beta = \frac{R}{\cos^2 \vartheta_h} \cdot \delta; \quad (4)$$

R ist der Radius des Filmes in der Debye—Scherrer Kammer, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen, ε ein für die Grösse der Kristallite charakteristischer Wert, welcher in einfachen Fällen eine lineare Dimension der Kristallite bedeutet, r_2 ist der äussere, r_1 der innere Radius des Zylinderringes.

Nach Durchführung der Integration wird

$$I(\delta) = 2\pi \left[\frac{1}{2} \left[\sqrt{\left(\frac{\beta^2}{a^2} - \frac{r_2^2}{a^2} + 1 \right)^2 + 4 \frac{r_2^2}{a^2}} - \left(\frac{\beta^2}{a^2} - \frac{r_2^2}{a^2} + 1 \right) \right] + 1 - \right. \\ \left. - 2\pi \left[\frac{1}{2} \left[\sqrt{\left(\frac{\beta^2}{a^2} - \frac{r_1^2}{a^2} + 1 \right)^2 + 4 \frac{r_1^2}{a^2}} - \left(\frac{\beta^2}{a^2} - \frac{r_1^2}{a^2} + 1 \right) \right] + 1 \right] \right]. \quad (5)$$

In (5) sind die Quadratwurzeln mit dem positiven Werte zu nehmen.

Falls $I(\delta)$ zwei Maxima besitzt, hängt offenbar deren Winkelabstand von α und demzufolge von ε ab. Also kann in solchen Fällen aus der Bestimmung der Stelle der Maxima ε prinzipiell bestimmt werden.

Brill und *Pelzer* geben ein anderes Verfahren für die Berechnung von ε an. Unter Verwendung der erwähnten Näherung stellen sie folgende Gleichung dritten Grades für x auf:

$$2x^3 + [5 - 2(1 - q)]x^2 + 2[2 - (1 - q) - (1 - q)^2]x - [3(1 - q)^2 - 2(1 - q)^3] = 0. \quad (6)$$

Hier ist

$$q = \frac{R^2 \delta_{\max}^2}{r^2 \cos^4 \vartheta_h}, \quad (7)$$

$$r = \frac{r_1 + r_2}{2} \quad (8)$$

δ_{\max}^2 bezeichnet den Wert von δ^2 , der zu den zwei Maxima von $I(\delta)$ gehört (das eine Maximum gehört zu dem positiven, das andere zu dem negativen Wert von δ_{nat}). Ferner bedeutet

$$x = \frac{a^2}{r^2} \quad (9)$$

Berechnet man x aus (6), so erhält man mittels (9) und (3) ε .

Wir benutzen zu unseren Berechnungen folgende, experimentell real erscheinende Werte: $R = 2,86$ cm, $r_1 = 0,045$ cm, $r_2 = 0,055$ cm, $\lambda = 1,54$ Å und $\vartheta_h = 30^\circ$. Die erwähnte Näherung ist desto besser, je kleiner die Wanddicke des Zylinderringes im Verhältnis zu seinem mittleren Radius ist. Die Anfertigung eines Präparates mit den hier gewählten Dimensionen würde jedoch schon eine ziemlich feine Technik voraussetzen, darüber hinaus erscheint die Verwendung einer noch dünneren Wand auch aus anderen Gründen nicht zweckmässig.

Wir führten die Untersuchung der Näherung für drei verschiedene Werte von ε aus. Die von *Brill* und *Pelzer* angegebene Bedingung für das Auftreten eines Doppelmaximums ist:

$$\varepsilon > \frac{R\lambda}{r\pi \sqrt{2} \cos^2 \vartheta_h} \quad (10)$$

Mit den obigen Werten ergibt sich aus (10) die Bedingung: $\varepsilon > 26,4$ Å. Für einen ε -Wert nahmen wir 40 Å, also nicht zu viel grösser, als der obige Wert, für den anderen Wert wählten wir 400 Å. Dieser fällt schon in die Nähe der oberen Grenze der Kristallitdimensionen, welche durch Röntgenstrahlung noch bestimmt werden können. Für den dritten Wert von ε nahmen wir 100 Å, was sich später als zweckmässig erweisen wird.

Unter Benutzung der angegebenen Werte stellten wir (5) in einer Wertetabelle dar und bestimmten daraus die Stelle der Intensitätsmaxima. In folgender Tabelle geben wir die Werte von δ^2 , die zu den Intensitätsmaxima gehören, im Falle der drei gewählten Werte von ε . Die Tabelle gibt auch die Genauigkeit der Berechnung der δ_{\max}^2 an.

ε (Å)	δ_{\max}^2
40	$(6,61 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$
100	$(1,2806 \pm 0,0005) \cdot 10^{-4}$
400	$(1,4637 \pm 0,0002) \cdot 10^{-4}$

Wir untersuchten nun, welche ε Werte wir mit Hilfe der Brill—Pelzerschen Rechnung bekommen, wenn wir von diesen Werten von δ_{\max}^2 ausgehen und sie als genaue Werte betrachten. Setzen wir die Werte von δ_{\max}^2 in (7) ein, so erhalten wir für q der Reihe nach folgende Werte :

$$q = \begin{cases} 0,38448, \\ 0,84488, \\ 0,85140. \end{cases}$$

Mit diesen Werten von q erhalten wir aus (6) folgende Gleichungen :

$$2x^3 + 3,7690x^2 + 2,0112x - 0,67020 = 0, \quad (11a)$$

$$2x^3 + 4,4898x^2 + 3,3596x - 0,16205 = 0, \quad (11b)$$

$$2x^3 + 4,7028x^2 + 3,6586x - 0,059683 = 0. \quad (11c)$$

Die für uns in Betracht kommenden Wurzeln dieser Gleichungen geben folgende Werte von x :

$$x = \begin{cases} 0,22601, \\ 0,04542, \\ 0,015982. \end{cases}$$

Mit diesen erhalten wir aus (9) und (3) für ε folgende Werte :

$$\varepsilon = \begin{cases} 39,3 \text{ Å}, \\ 87,7 \text{ Å}, \\ 147,9 \text{ Å}. \end{cases}$$

Diese weichen von den genauen Werten von ε (40, 100, bzw. 400 Å) um 2, 12, bzw. 63% ab.

Wir müssen noch untersuchen, was für eine Rolle die oben angegebene Ungenauigkeit von δ_{\max}^2 in den hier berechneten Abweichungen spielt. Dazu müssen wir die Änderung $\Delta\varepsilon$ abschätzen, welche der mögliche Fehler $\Delta(\delta_{\max}^2)$ von δ_{\max}^2 in den hier berechneten Werten von ε bewirken kann.

Es ist offenbar, dass

$$\Delta\varepsilon \approx \frac{d\varepsilon}{d(\delta_{\max}^2)} \cdot \Delta(\delta_{\max}^2), \quad (12)$$

$$\frac{d\varepsilon}{d(\delta_{\max}^2)} = \frac{d\varepsilon}{dx} \frac{dx}{dq} \frac{dq}{d(\delta_{\max}^2)}. \quad (13)$$

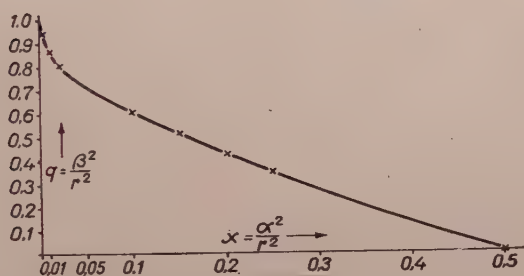


Fig. 1

Auf Grund von (9) und (3) ist

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{R\lambda}{2\pi \cos^2 30^\circ \cdot r} \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot x^{-3/2} \quad (14)$$

und auf Grund von (7)

$$\frac{dq}{d(\delta_{\max}^2)} = \frac{R^2}{\cos^4 30^\circ \cdot r^2} \quad (15)$$

Wenn wir (14) und (15) in (13) einsetzen, erhalten wir:

$$\frac{d\varepsilon}{d(\delta_{\max}^2)} = \frac{-R^3 \lambda}{4\pi \cos^6 30^\circ \cdot r^3} x^{-3/2} \frac{dx}{dq} \quad (16)$$

Den Zusammenhang von q und x zeigt die von Brill und Pelzer übernommene Fig. 1. Wenn man das in der Figur vorkommende Wertebereich in vier entsprechende Abschnitte zerlegt, kann die Kurve der Fig. 1 in guter Näherung folgendermassen durch Geraden und eine Parabel zweiten Grades ersetzt werden:

$$x = 0,50 - 0,75 q, \quad \text{wenn} \quad 0,3 \lesssim x \leq 0,5; \quad (17a)$$

$$x = 0,47 - 0,625 q, \text{ wenn } 0,15 \lesssim x \lesssim 0,3; \quad (17b)$$

$$x = 0,40 - 0,49 q, \quad \text{«} \quad 0,035 \lesssim x \lesssim 0,15; \quad (17c)$$

$$x = 0,75 (1-q)^4, \quad \text{«} \quad 0 \leq x \lesssim 0,035. \quad (17d)$$

Aus Gleichungen (17) kann $\frac{dx}{dq}$ ausgerechnet werden, also kann man nun auch

(13) für jeden in Betracht kommenden Wert von x annähernd berechnen.

Die drei oben angegebenen Werte von x fallen in die in (17b), (17c) bzw. (17d) vorkommenden Gebiete. (Wir werden bald sehen, dass das erste, mit (17a) bezeichnete Gebiet praktisch belanglos ist, wie man es im voraus vermuten kann.) Mit den oben angegebenen Werten von x und $\Delta(\delta_{\max}^2)$ und den entsprechenden Ausdrücken von $\frac{dx}{dq}$ erhalten wir für $|\Delta\varepsilon|$ aus (12) der Reihe

nach folgende Werte: 0,06 Å, 0,14 Å bzw. 0,19 Å. Daraus ist also ersichtlich, dass $|\Delta\varepsilon|$ so klein ist, dass es die oben angegebenen prozentuellen Werte des soeben behandelten methodischen Fehlers nicht beeinflusst.

3. Der durch die Ungenauigkeit des Zylinderringes verursachte Fehler

Unsere bisherigen Erörterungen zeigen nur denjenigen methodischen Fehler des Brill—Pelzerschen Verfahrens, welcher auch dann auftreten würde, wenn die Experimente die in unseren Berechnungen benützten *genauen* Werte lieferten. Experimentelle Werte können jedoch nur von beschränkter Genauigkeit sein, ferner sind die experimentellen Verhältnisse nicht ganz identisch mit jenen, welche die Brill—Pelzersche Berechnung annimmt. Von den so auftretenden Fehlerquellen beschäftigen wir uns nur mit jenen, deren Einfluss für die Methode von Brill und Pelzer charakteristisch ist.

Wir untersuchen erstens, in welchem Masse die Fehler, welche in der Glätte der Wand des Präparats, in der Genauigkeit der zylindrischen Form, in der oben vorgeschriebenen Dünne seiner Wand und in der Messung seines mittleren Radius begangen wurden, die berechnete Kristallitgröße beeinflussen.

Um die Berechnungen zu vereinfachen, reduzieren wir diese vier Fehler auf einen. Und zwar nehmen wir an, dass wir bei der Messung des mittleren Radius $r = 0,050$ cm einen Fehler $|\Delta r| = 0,002$ cm gemacht haben. Sicherlich berücksichtigen wir hiermit die erwähnten Fehler nur in sehr bescheidenem Mass.

Den von dem Fehler Δr des mittleren Radius herrührenden relativen Fehler können wir aus folgender Gleichung berechnen:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \approx \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dr} \Delta r. \quad (18)$$

kann aus folgendem Zusammenhang ausgerechnet werden :

$$\frac{d\varepsilon}{dr} = \frac{d\varepsilon}{dx} \frac{dx}{dq} \frac{dq}{dr} \quad (19)$$

Setzen wir $\frac{d\varepsilon}{dx}$ aus (14), $\frac{dq}{dr}$ aus (7) in (19) ein, drücken wir ferner ε auf Grund von (3) und (9) durch x aus, so gelangen wir zu dem Resultat

$$\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dr} = \frac{1}{r} q x^{-1} \frac{dx}{dq} \quad (20)$$

Wenn wir für q und x die Werte vom vorigen Abschnitt nehmen, ferner $\frac{dx}{dq}$ aus den entsprechenden Gleichungen (17) berechnen, so erhalten wir für $\frac{d\varepsilon}{dr}$ laut (20) in den drei Fällen, welche in Abschnitt 2 erörtert wurden, der Reihe nach folgende Werte :

$$\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dr} = \begin{cases} 21,6 \text{ cm}^{-1}, \\ 156 \text{ } \ll \text{ } , \\ 234 \text{ } \ll \text{ } . \end{cases}$$

Mit diesen Werten erhalten wir laut (18) für den relativen Fehler folgende Werte :

$$100 \frac{|\Delta\varepsilon|}{\varepsilon} \approx \begin{cases} 4,3 \% , \\ 31,2 \text{ } \ll \text{ } , \\ 46,8 \text{ } \ll \text{ } . \end{cases}$$

Jeder dieser drei Werte bezieht sich auf einen ε -Wert, welcher in das Gebiet von (17b), (17c) bzw. (17d) fällt. Wenn wir in Betracht ziehen, dass in diesem Gebiet ε

im Falle von (17b) zwischen 34 \AA bis 48 \AA ,

« « « (17c) « $48 \text{ } \ll \text{ } \ll 100 \text{ } \ll \text{ } ,$

« « « (17d) « $100 \text{ } \ll \text{ } \ll \infty \text{ } \ll \text{ }$

liegt, ferner, dass dieser Fehler gleichzeitig mit ε wächst, dann können wir uns schon aus diesen drei Werten eine genügend genaue Vorstellung von dem oben behandelten Fehler bilden.

Wie es aus unseren Berechnungen zu ersehen ist, beziehen sich die angegebenen relativen Fehler nicht auf die Ausgangswerte von ε , sondern auf jene welche im Abschnitt 2 nach Brill und Pelzer berechnet wurden (das heisst anstatt auf 40, 100 bzw. 400 Å auf 39,3, 87,7 bzw. 147,9 Å). Sie zeigen also welche Unsicherheit die jetzt erörterten experimentellen Ungenauigkeiten in den mit dem im Abschnitt 2 erörterten methodischen Fehler belasteten Werten verursachen.

In dem Verfahren, bei dem massive Zylinderpräparate benützt werden treten einerseits von den erwähnten vier Fehlerquellen nur drei auf, andererseits kann ein massiver Zylinder offenbar viel genauer angefertigt werden. Offensichtlich genügt es also hier (wenn wir mit einem Zylinder mit dem Radius $r = 0,050$ cm rechnen) einen Fehler in der Messung des Radiuses von der Grösse $|\Delta r| \approx 0,001$ cm in Rechnung zu stellen. Es ergibt sich gemäss dem Rechenverfahren von Laue [1] in denselben drei Fällen wie früher (39,3, 87,7 und 147,9 Å) für den hieraus entstehenden relativen Fehler von ε :

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} 100 = \begin{cases} + 2,8 \% , & - 2,6 \% , \\ + 8,3 \% , & \text{bzw.} - 7,0 \% , \\ + 16,3 \% & - 12,1 \% , \end{cases}$$

je nachdem Δr positiv oder negativ ist. (Die hier vorkommenden $\Delta \varepsilon$ sind nicht der Gleichung (18) entsprechende Differentiale, sondern sie sind dem tatsächlichen Funktionsverlauf entnommene Werte.)

Es dürfte nicht ohne Interesse sein, den relativen Fehler der zwei Methoden auch in dem Falle zu vergleichen, wenn beim Zylinderring der Messfehler des Radiuses nur $|\Delta r| = 0,001$ cm beträgt. Dieser Vergleich ist aber nur dann von Wert, wenn wir auch die in der Brill-Pelzerschen Methode auftretende $\Delta \varepsilon$ genau ausrechnen und sie nicht mittels Differentialen annähern. Wir erhalten so für den relativen Fehler der Brill-Pelzerschen Methode (im Falle von 39,3, 87,7 und 147,9 Å) folgende Werte:

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} 100 = \begin{cases} - 3,9 \% , & + 4,4 \% , \\ - 11,5 \% , & \text{bzw.} + 15,4 \% , \\ - 19,5 \% & + 32,9 \% . \end{cases}$$

wieder davon abhängig, ob Δr positiv oder negativ ist.

Der zwischen den zwei letzten Wertefolgen auftretende grosse Unterschied lässt ganz klar erkennen, dass im Falle so grosser relativer Fehler die Fehlerschätzung durch Differentiale ausserordentlich grob ist. Zum Beispiel wenn wir die sich auf 39,3 Å beziehenden Werte $-3,9$ bzw. $+4,4\%$ mit dem früher für zweimal so grossen Radiusfehler erhaltenen Wert $4,3\%$ vergleichen wird es klar, dass letzterer bei weitem kleiner ist als der wirkliche Fehler. Ta

schlich ergibt die genaue Rechnung für $\Delta r = -0,002$ cm für den Fall $\varepsilon = 39,3$ einen Fehler von $+9,2\%$. Hinsichtlich unserer Folgerungen scheint jedoch das Rechnen mit Differentialen im allgemeinen genügend zu sein.

4. Der von der Ungenauigkeit in der Bestimmung der Stellen der Maxima herrührende Fehler

Der Fehler, welcher bei der Bestimmung der Stellen der Intensitätsmaxima begangen wird, verschlechtert natürlich weiterhin die Genauigkeit der Bestimmung von ε . Die Genauigkeit in der Bestimmung der Winkel $\vartheta = \vartheta_{\max}$, welche zu den Maxima gehören, hängt hauptsächlich davon ab, wie gross das Verhältnis der Intensität der Maxima zu der Intensität des zwischen ihnen bei $\vartheta = \vartheta_h$, was heisst bei $\delta = 0$ liegenden Minimums ist.

Wenn wir die maximalen Intensitätswerte und den dazwischen liegenden minimalen Intensitätswert laut (5) berechnen, erhalten wir für ihr Verhältnis in den oben gewählten drei konkreten Fällen folgende Werte:

$$\frac{I_{\max}}{I_{\min}} = \begin{cases} 1,04, \\ 1,38, \\ 2,19. \end{cases}$$

Dieses Verhältnis wächst monoton mit ε . Also ist im Falle $\varepsilon < 40 \text{ \AA}$ $I_{\max}/I_{\min} < 1,04$. Demzufolge ist dieses Verhältnis im Gebiet von (17a), in welchem ε zwischen 26 \AA und 34 \AA liegt, ferner in einem Teil des von 34 \AA bis 48 \AA reichenden Gebietes von (17b) kleiner als $1,04$. Die Genauigkeit der Messung von δ_{\max} kann also sicherlich in dem Gebiet von (17a) nicht grösser als $|\Delta(\vartheta_{\max})| = 15'$, im Gebiet von (17b) als $|\Delta(\vartheta_{\max})| = 12'$ sein. In dem von 48 \AA bis 100 \AA reichenden Gebiet von (17c) werden wir mit einem Fehler von $|\Delta(\vartheta_{\max})| = 3'$, in dem von (17d) mit $|\Delta(\vartheta_{\max})| = 1,2'$ rechnen, was gewiss einer milden Fehlerabschätzung entspricht.

Wir suchen also den Fehler

$$\Delta\varepsilon \approx \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} \Delta(\vartheta_{\max}). \quad (21)$$

Unter Benützung von (16), (2) und (7) haben wir, wenn wir für $\cos \vartheta_{\max}$ $\cos 30^\circ$ schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} &= \frac{d\varepsilon}{d(\delta_{\max}^2)} \cdot \frac{d(\delta_{\max}^2)}{d(\vartheta_{\max})} = \\ &= \frac{-R^3 \lambda}{4\pi \cos^6 30^\circ \cdot r^3} x^{-3/2} \frac{dx}{dq} 2 \frac{\cos^2 30^\circ \cdot r}{R} \sqrt{q} \cdot \cos \vartheta_{\max} \approx \\ &\approx -1,235 \cdot 10^3 \cdot x^{-3/2} \cdot \frac{dx}{dq} \sqrt{q}. \end{aligned} \quad (22)$$

$\frac{dx}{dq}$ und q berechnen wir laut (17a, b, c bzw. d) und erhalten :

$$\left| \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} \right| = 9,26 \cdot 10^2 \cdot |x^{-3/2} \cdot \sqrt{0,67 - 1,34 x}| ; \quad (23a)$$

$$\left| \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} \right| = 7,72 \cdot 10^2 \cdot |x^{-3/2} \cdot \sqrt{0,75 - 1,60 x}| ; \quad (23b)$$

$$\left| \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} \right| = 6,05 \cdot 10^2 \cdot |x^{-3/2} \cdot \sqrt{0,82 - 2,05 x}| ; \quad (23c)$$

$$\left| \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} \right| = 2,14 \cdot 10^3 \cdot |x^{-3/2} \cdot \sqrt{1 - 1,153 \sqrt{x}}| . \quad (23d)$$

Aus den Abschnitten 2 und 3 wissen wir, dass an dem einen Rand des Gebietes von (17a) $\varepsilon = 34 \text{ \AA}$, $x = 0,3$ ist. Wir erhalten gemäss (23a, b, c bzw. d)

$$\text{für } \varepsilon = 34 \text{ \AA}, \text{ d. h. für } x = 0,3 \quad \left| \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} \right| = 2,93 \cdot 10^3 ,$$

$$\text{« } \varepsilon = 39,3 \text{ \AA}, \text{ « } \text{« } x = 0,22601 \quad \left| \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} \right| = 4,49 \cdot 10^3 ,$$

$$\text{« } \varepsilon = 87,7 \text{ \AA}, \text{ « } \text{« } x = 0,04542 \quad \left| \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} \right| = 5,34 \cdot 10^4 ,$$

$$\text{« } \varepsilon = 147,9 \text{ \AA}, \text{ « } \text{« } x = 0,015982 \quad \left| \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} \right| = 1,14 \cdot 10^5 .$$

Wenn wir diese Werte von $\left| \frac{d\varepsilon}{d(\vartheta_{\max})} \right|$ mit den, am Anfang dieses Abschnittes angegebenen, in Radian umgerechneten Werten von $|\Delta(\vartheta_{\max})|$ multiplizieren erhalten wir laut (21) $\Delta\varepsilon$. Demgemäss erhalten wir in unseren vier Fällen folgende Werte :

$$|\Delta\varepsilon| \approx \begin{cases} 12,8 \text{ \AA}, \\ 15,6 \text{ «}, \\ 46,5 \text{ «}, \\ 39,8 \text{ «}. \end{cases}$$

Diese bedeuten folgende relative Fehler :

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \cdot 100 \approx \begin{cases} 37,7 \% , \\ 39,7 \text{ «}, \\ 53,0 \text{ «}, \\ 26,9 \text{ «}. \end{cases}$$

Bei weiterem Anwachsen von ε wachsen $|\Delta\varepsilon|$ und der relative Fehler wieder, weil einerseits nach (23d) $|d\varepsilon/d(\vartheta_{\max})|$ dann wächst und andererseits weil $|\Delta(\vartheta_{\max})|$ auch dann nicht wesentlich kleiner sein kann als $1'$. So ist für $\varepsilon = 400 \text{ \AA}$, im Falle von $|\Delta(\vartheta_{\max})| = 0,5'$, $|\Delta\varepsilon| = 293 \text{ \AA}$, also beträgt der relative Fehler 73,2%.

5. Der durch Weglassen der Dublett-Korrektion verursachte Fehler

Das zur Einstrahlung des Präparates benützte Röntgenlicht — abweichend von der Voraussetzung der Rechnung — ist nicht völlig monochromatisch. Mit entsprechender experimenteller Sorgfalt kann man jedoch erreichen, dass der hieraus entstehende Fehler sich nur auf den Einfluss des Dublett-Charakters der benützten $K\alpha$ Strahlung beschränkt. Im Falle massiver Zylinderpräparate kann man diesen Einfluss unschwer berücksichtigen und ihn so aus dem Resultat praktisch eliminieren. In der Brill—Pelzerschen Methode jedoch würde die Durchführung dieser sogenannten Dublett-Korrektion nicht geringe Schwierigkeiten in der Rechnung verursachen. Offenbar haben Brill und Pelzer teils aus diesem Grund, teils aber um ihre Methode durch zu grosse Kompliziertheit nicht unbrauchbar zu machen, diese Korrektion nicht behandelt.

Da die Dublett-Korrektion von ϑ_h abhängt, führen wir unsere Abschätzung bei zwei verschiedenen Winkeln durch, nämlich 30° und 60° . Für die Rechnung benutzen wir die am häufigsten gebrauchte $\text{Cu } K\alpha$ Strahlung.

Vor allem rechnen wir die Differenz der durch die $K\alpha_2$ und $K\alpha_1$ Strahlungen bestimmten Reflexionswinkel $\vartheta_{h,2}$ und $\vartheta_{h,1}$, die sogenannte Dublett-Aufspaltung, aus. Da $\sin \vartheta_h$ proportional zu λ ist, so ist

$$\frac{\sin \vartheta_{h,2}}{\sin \vartheta_{h,1}} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{1,541}{1,537} = 1,0026 \quad (24)$$

Wenn $\vartheta_{h,1} = 30^\circ$ ist, dann ist auf Grund von (24) $\vartheta_{h,2} - \vartheta_{h,1} = 5'20''$. Bei $\vartheta_{h,1} = 60^\circ$ ist $\vartheta_{h,2} - \vartheta_{h,1} = 15'30''$.

Auf der Abszissenachse der Fig. 2 und 3 sind $\vartheta - \vartheta_{h,1} \equiv \Delta(\vartheta_{h,1})$ in Winkelgraden und auf der Ordinatenachse die Intensität der Debye—Scherrer-Linie in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Fig. 2 bezieht sich auf $\vartheta_{h,1} = 30^\circ$, Fig. 3 auf $\vartheta_{h,1} = 60^\circ$. In den Figuren ist je eine Kurve $I(\delta)$ eingezeichnet, ferner deren zwei «Komponenten» und zwar diejenigen Intensitätskurven, welche dann entstünden, wenn das primäre Licht nur die Strahlung $K\alpha_1$ bzw. nur die Strahlung $K\alpha_2$ enthielte. Die Kurven $I(\delta)$ wurden durch Superposition dieser Komponenten erzeugt. Die Verschiebung der $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ Kurven voneinander entspricht der vorher ausgerechneten Dublett-Aufspaltung. Die aus der $K\alpha_1$ Strahlung stammenden Kurven sind doppelt so hoch wie die von der $K\alpha_2$ Strah-

lung stammenden — dem Intensitätsverhältnis der zweierlei Strahlungen entsprechend. Die Entfernung der Maxima der Komponentenkurven und ihre relative Höhe, sowie die relative Höhe des zwischen ihnen liegenden Minimums haben wir mit den nach (5) berechneten Werten aufgetragen. Sonst ist die

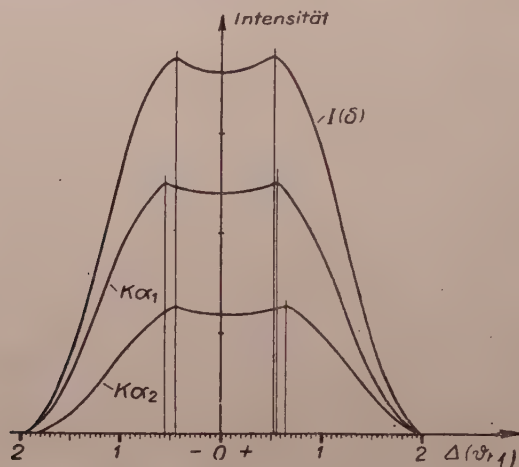


Fig. 2a

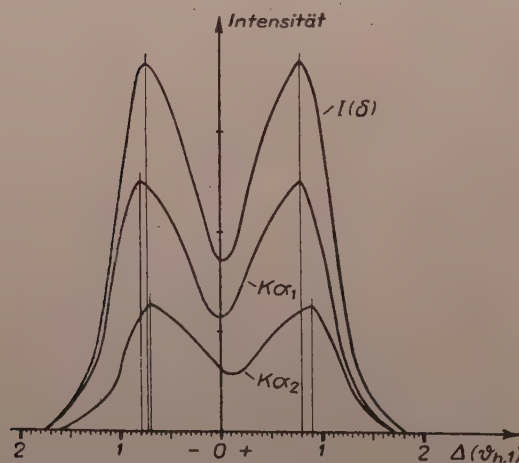


Fig. 2b

Form der Kurven willkürlich. Wir zeichnen die Maxima der Kurven spitzer als es auf Grund von (5) zu erwarten wäre. So eliminieren wir die mit der Flachheit der Maxima zusammenhängende graphische Unsicherheit aus der Entfernung der Maxima der Kurven $I(\delta)$. Auf diese Weise tritt in der Entfernung der Maxima der Kurven $I(\delta)$ in Fig. 2 und 3 ein ausschliesslich aus dem Dublett-Charakter der Strahlung stammender Fehler auf.

Fig. 2a, b bzw. c beziehen sich auf $\varepsilon = 40, 100$ bzw. 400 \AA , was daraus ersichtlich ist, dass wir die Entfernung der Maxima der Komponentenkurven in Einklang mit den im Abschnitt 2 für diese drei Fälle berechneten δ_{\max}^2 Werten, und die relative Höhe der Maxima und des Minimums den im Abschnitt 4 angegebenen Werten entsprechend aufgetragen haben. Von den Figuren lesen wir den Winkelabstand der Maxima der resultierenden Kurve $I(\delta)$ und einer der zwei Komponentenkurven ab und bilden die Differenz dieser zwei Winkelabstände. Als $\Delta(\vartheta_{\max})$ ist offenbar die Hälfte dieser Differenz zu nehmen. Wir können den hieraus entstehenden Fehler $\Delta\varepsilon$ gemäss (21) und (23b, c, d)

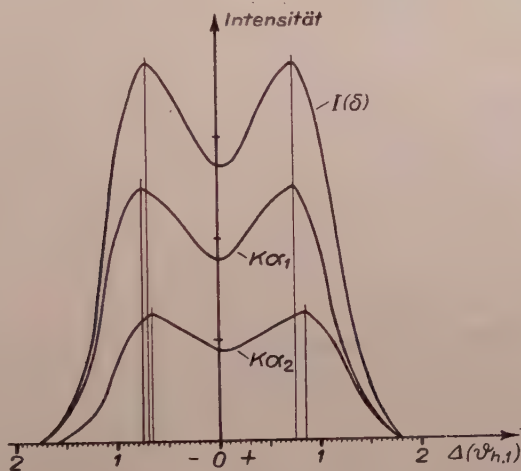


Fig. 2c

annähernd berechnen. Wenn wir in (23b, c d) auch noch das Vorzeichen in Betracht ziehen, erhalten wir aus Fig. 2a, b bzw. c

$$\Delta(\vartheta_{\max}) = \begin{cases} -3,0' \\ -1,5' \\ -1,5' \end{cases}, \quad \text{und daraus} \quad \Delta\varepsilon = \begin{cases} -3,9 \text{ \AA} \\ -23,3 \text{ \AA} \\ -59,7 \text{ \AA} \end{cases}.$$

Da dies ein methodischer Fehler ist, beziehen wir ihn auf die Ausgangswerte von ε , also auf $40, 100, 400 \text{ \AA}$. So ergibt sich

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} 100 = \begin{cases} -9,7 \% \\ -23,3 \% \\ -12,4 \% \end{cases}.$$

Um den voraussichtlichen Dublett-Fehler auch im Falle $\vartheta_h = 60^\circ$ abschätzen zu können, erwägen wir folgendes.

1. Die Bedingung des Auftretens von Doppelmaxima ist laut (10) jetzt $\varepsilon > 79,2 \text{ \AA}$.

2. Die Untersuchung von (5) zeigt, dass das Verhältnis der maximalen zur minimalen Intensität und der Wert von $|\delta_{\max}|$ für Kristallite der Grösse

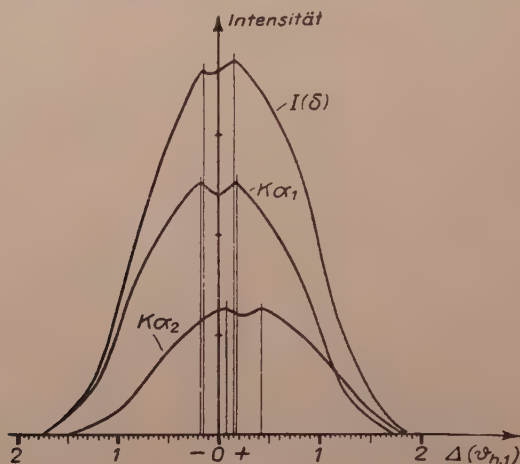


Fig. 3a

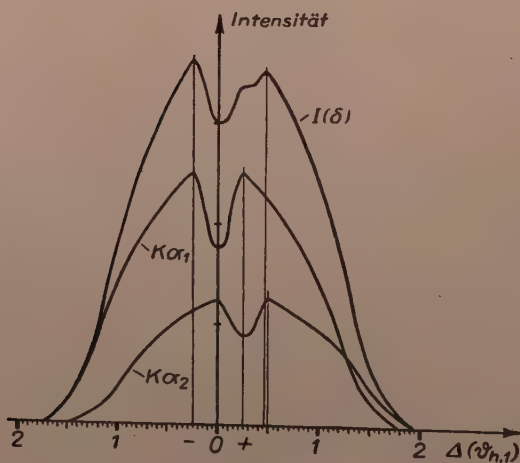


Fig. 3b

ε und für $\vartheta_h = 60^\circ$ leicht angegeben werden kann, wenn das Intensitätsverhältnis und $|\delta_{\max}|$ schon für Kristallite von der Grösse $\varepsilon/3$ und für $\vartheta_h = 30^\circ$ bekannt sind. Das Verhältnis der maximalen zur minimalen Intensität ist nämlich in beiden Fällen gleich, der Wert von $|\delta_{\max}|$ ist aber im ersten Falle nur ein Drittel des Wertes von $|\delta_{\max}|$ im zweiten Falle. So also konnten wir die

ich auf $\varepsilon = 3 \cdot 40 = 120 \text{ \AA}$ beziehende Fig. 3a und die sich auf $\varepsilon = 3 \cdot 100 = 300 \text{ \AA}$ beziehende Fig. 3b mit Hilfe der in den Abschnitten 2 und 4 für $\varepsilon = 40 \text{ \AA}$ bzw. $\varepsilon = 100 \text{ \AA}$ angegebenen Werte zeichnen.

3. Aus (22) ist ersichtlich, dass im Falle $\vartheta_h = 60^\circ$ die rechte Seite der Gleichungen (23) mit $\cos^3 30^\circ / \cos^3 60^\circ = 5,196$ multipliziert werden muss.

4. Aus (7) sieht man, dass im Falle $\vartheta_h = 60^\circ$ der Wert von q für ε ebenso gross ist, wie im Falle $\vartheta_h = 30^\circ$ für $\varepsilon/3$. Dementsprechend ist jetzt x für $\varepsilon = 120 \text{ \AA}$ bzw. 300 \AA ebenso gross, wie es im Abschnitt 2 für $\varepsilon = 40 \text{ \AA}$ bzw. 100 \AA war.

Unter Berücksichtigung der Bemerkungen 3 und 4 erhalten wir aus Fig. 3a und 3b mit Hilfe der Gleichungen (21) und (23b und c):

$$\Delta(\vartheta_{\max}) = \begin{cases} -0,75', & \text{und daraus } \Delta\varepsilon \approx \begin{cases} -5,1 \text{ \AA}, \\ +1050 \text{ \AA}. \end{cases} \\ +13', & \end{cases}$$

Der auf 120 \AA bzw. 300 \AA bezogene relative Fehler ist also

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} 100 = \begin{cases} -4,2\%, \\ +350 \text{ \AA}. \end{cases}$$

Wir bemerken, dass der auf 120 \AA bezogene Fehler illusorisch ist, es ist ja aus Fig. 3a zu sehen, dass in diesem Falle ein Doppelmaximum praktisch nicht wahrnehmbar ist. Aus Fig. 3a und 3b geht deutlich hervor, dass die Methode im Falle $\vartheta_h \approx 60^\circ$ schon ganz unbrauchbar ist.

6. Schlussfolgerungen

In folgender Tabelle stellen wir die im Laufe unserer Überlegungen berechneten prozentuellen Fehler zusammen. Spalte 1 enthält den *methodischen* Fehler, welcher von der endlichen Wanddicke des Zylinderringes herrührt, Spalten 2 und 3 den Fehler, der dem Dublett-Charakter der Strahlung zuzuschreiben ist. In Spalte 4 befinden sich die *zufälligen* Fehler, welche durch die von uns in dem Fehler Δr des mittleren Radius zusammengezogenen Fehler verursacht werden, Spalte 5 gibt die zufälligen Fehler an, die von der Ungenauigkeit der Entfernung der Maxima charakterisierenden Winkelunsicherheit $\Delta(\vartheta_{\max})$ herrühren. Die methodischen Fehler beziehen sich auf die Ausgangswerte von ε , also in der I., II. bzw. III. Reihe der 1. und 2. Spalte auf $40, 100$ bzw. 400 \AA , in der II. bzw. III. Reihe der 3. Spalte aber beziehen sie sich — mit den vorhergehenden Spalten gut vergleichbar — auf 120 bzw. 300 \AA . Die zufälligen Fehler (Spalten 4 und 5) beziehen sich auf die mit dem mit der Wanddicke verbundenen methodischen Fehler belasteten ε Werte, also in Reihen I, II bzw. III auf $39,3, 87,7$ bzw. $147,9 \text{ \AA}$.

Ursache des Fehlers	1	2	3	4	5
	Wanddicke	Dublett-Fehler bei		Δr	$\Delta(\theta_{\max})$
		30°	60°		
I	— 2	—10	—	9	40
II	—12	—23	— 4	31	53
III	—63	—12	+350	47	27

Die Berücksichtigung der methodischen Fehler ist prinzipiell möglich, wenn auch nicht einfach. Ihre Elimination könnte aber wegen der Grösse der zufälligen Fehler nur mit ausserordentlich grosser Ungenauigkeit geschehen. Aus den Werten der Tabelle müssen wir die Folgerung ziehen, dass die Verwendung der von Brill und Pelzer empfohlenen Methode mit der technischen üblichen Genauigkeit nicht zweckmässig ist. Auch im Falle der weiteren Entwicklung der Messgenauigkeit bleiben die Methoden, die massive Zylinderpräparate benutzen, ihr überlegen. Schliesslich kann keine Rede davon sein, dass mit Hilfe dieser Methode auch die Gestalt der Kristallite bestimmt werden kann, wie es Brill und Pelzer [2] und Cameron [4] für möglich halten.

LITERATUR

1. M. v. Laue, Z. für Krist., **64**, 115, 1926.
2. R. Brill und H. Pelzer, Z. für Krist., **72**, 398, 1929.
3. F. W. Jones, Proc. Roy. Soc., A **166**, 16, 1938.
4. G. H. Cameron, Physics, **3**, 57, 1932.

ЗАМЕЧАНИЯ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ РАЗМЕРА КРИСТАЛЛИТОВ ПО МЕТОДУ БРИЛЛЯ—ПЕЛЬЦЕРА

Г. ШАЙ и П. САВО

Резюме

Брилль и Пельцер применяют в предлагаемой ими методике препарат в виде цилиндрического кольца вместо сплошного цилиндра, применявшегося до сих пор. В вычислениях, кроме тех приближений, которые связаны с др. Лауэ, для определения размера кристаллитов, допускается еще одно приближение; предполагают, что толщина цилиндрического кольца на много меньше, чем его средний радиус. Авторы произвели подсчеты для оценки погрешности особую рода данного метода, не используя выше упомянутого приближения. Подсчеты указывают, что полученные результаты чрезвычайно недостоверны, таким образом эта методика уступает методике, применявшей препарат в виде сплошного цилиндра.

REMARK ON THE THREE OBSERVED EFFECTS OF GENERAL RELATIVITY

By
L. JÁNOSSY

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS, BUDAPEST

(Received 12. II. 1955)

The three observed effects supporting the general theory of relativity are interpreted in a purely phenomenological manner. It is shown what kind of *ad hoc* assumptions about the effects of the gravitational potential on physical quantities are suitable to account for the three effects.

I

§ 1. The theory of general relativity has predicted three effects which have been found to exist by experiments. The remarkable fact of predicting these effects of widely different nature has, rightly, given a great weight to the theory. In particular, it is most remarkable that the effects were predicted without *ad hoc* assumptions and the theory does not contain any adjustable parameters.

The great success of the general relativity is marred to some extent by the extremely complicated mathematical apparatus it requires: The solution even of the physically simplest problem in terms of the theory of general relativity requires most complicated calculations, and it is disturbing that the results appear as a rule in formulae containing very many terms, few of which have numerical values sufficiently large so as to correspond to observable effects.

Most of the laws of physics when treated in terms of the general theory of relativity appear very nearly the same as in older treatments, in effect there are only three phenomena where measurable deviations have been predicted and found by experiment. In the present article we investigate these effects in a purely phenomenological manner. We investigate what small corrections applied to the classical laws give in the first approximation the same correction as the general relativity. Our procedure thus is completely *ad hoc*; we do not therefore claim that the corrections found in this manner are deeply significant. We do think, however, that an analysis of this type is worth while, for no other reasons than that the formulae thus obtained are a guide as to the phenomenological content of the rather complicated formalism of the general theory of relativity.

II

§ 2. *The perihelion motion of the planets.* We consider the motion of a planet of mass m_0 around the sun. We assume Euclidian space and suppose that the planet has an inertial mass m_i and a gravitational mass m_g so that

$$m_i = \alpha m_0, \quad m_g = \beta m_0, \quad (1)$$

where α, β are for the moment not further specified functions of velocity and gravitational field, etc. We suppose

$$\alpha, \beta \sim 1, \quad (2)$$

thus we suppose that m_i and m_g differ only slightly from m_0 . Neglecting the motion of the central body, we can write thus the equation of motion of the planet as

$$\frac{d}{dt} \left(m_i \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) = -GM_g m_g \mathbf{r} / r^3, \quad (3)$$

where \mathbf{r} is the coordinate vector of the planet, M_g the gravitational mass of the sun. Dividing by m_0 we may write

$$\frac{d}{dt} \left(\alpha \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) = -\epsilon \beta \mathbf{r} / r^3, \quad (4)$$

$$a = GM_g.$$

The solution of (4) is obtained in the usual way. Multiplying (4) vectorial by \mathbf{r} we get a total differential, integrating we have thus

$$\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{I} / \alpha, \quad (5)$$

where \mathbf{I} is a constant vector. We shall write

$$\mathbf{I} = R\mathbf{V},$$

where R is the radius and V the corresponding velocity in a circular orbit when $\alpha = 1$.

The motion takes place in a plane perpendicular to the vector \mathbf{I} , introducing polar coordinates r, φ in the latter plane, we have

$$r^2 \dot{\varphi} = I / \alpha, \quad (6)$$

and integrating the scalar product of (4) into αr , we have also

$$\frac{1}{2} \alpha^2 \dot{r}^2 = E + \frac{a}{r} + \frac{1}{2} k \left(\frac{1}{r} \right), \quad (7)$$

hence

$$\dot{r}^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 \quad (8)$$

$$\frac{1}{2} \alpha^2 \dot{r}^2 = E + \frac{a}{r} - \frac{1}{2} \frac{I^2}{r^2} + \frac{1}{2} k \left(\frac{1}{r} \right). \quad (9)$$

where

$$k \left(\frac{1}{r} \right) = + 2 a \int (\alpha \beta - 1) d \left(\frac{1}{r} \right).$$

Differentiating into t we get also

$$\frac{d}{dt} (\alpha \dot{r}) - \frac{I^2}{\alpha r^3} = - \frac{\alpha \beta}{r^2}. \quad (10)$$

Introducing $1/r = s$ we find

$$\frac{d\varphi}{ds} = \frac{1}{\sqrt{(s - s_1)(s_2 - s) + k(s)/I^2}}. \quad (11)$$

The perihelion shift thus can be written

$$\Delta\varphi = \oint \frac{d\varphi}{ds} ds - 2\pi, \quad (12)$$

where the integral is to be carried out over a whole period of s ; i. e. the expression under the square root has generally two zeros \bar{s}_1 and \bar{s}_2 , such that

$$\bar{s}_1 \sim s_1, \quad \bar{s}_2 \sim s_2,$$

the integration \oint has to be carried out from \bar{s}_1 to \bar{s}_2 and back.

We assume that $k(s)$ is a polynomial not exceeding the third degree; thus

$$k(s)/I^2 = k_0 + k_1 s + k_2 s^2 + k_3 s^3. \quad (13)$$

We may write

$$(s - s_1)(s_2 - s) + k(s)/I^2 = (s - \bar{s}_1)(\bar{s}_2 - s)(1 - k_2 - k_3(\bar{s}_1 + \bar{s}_2) - k_3 s), \quad (14)$$

where \bar{s}_1 and \bar{s}_2 can be expressed in terms of s_1 and s_2 and the coefficients of $k(s)$. If the latter coefficients are all small, thus if $k(s)$ represents only a small correction, we have

$$\bar{s}_1 \sim s_1, \quad \bar{s}_2 \sim s_2.$$

We introduce further

$$s - \frac{\bar{s}_1 + \bar{s}_2}{2} = \sigma, \quad \frac{\bar{s}_1 + \bar{s}_2}{2} = \bar{\sigma}, \quad \frac{\bar{s}_1 - \bar{s}_2}{2} = \bar{\tau}.$$

Thus

$$\varphi(s) = \frac{1}{1-\varepsilon} \int \frac{d\sigma}{\sqrt{\bar{\tau}^2 - \sigma^2} \sqrt{1 - k'_3 \sigma}}, \quad (15)$$

$$1 - \varepsilon = \sqrt{1 - k_2 - 3 k_3 \bar{\sigma}} \quad k'_3 = \frac{k_3}{1 - k_2 - 3 k_3 \bar{\sigma}}. \quad (16)$$

The integral (15) can be expressed exactly in terms of elliptic functions; however, if the correction $k(s)$ is small, we can develop in powers of the coefficients k_2 and k_3 ; neglecting terms of the second order, we may put

$$\varepsilon = \frac{k_2 + 3 k_3 \bar{\sigma}}{2}, \quad k'_3 = k_3, \quad (17)$$

$$\varphi(s) = \frac{1}{(1-\varepsilon)} \int \frac{1 + \frac{1}{2} k_3 \sigma}{\sqrt{\bar{\tau}^2 - \sigma^2}} d\sigma. \quad (18)$$

Carrying out the integrations, we get

$$(1-\varepsilon) \varphi(s) = \arcsin \frac{\sigma}{\bar{\tau}} - \frac{k_3}{2} \sqrt{\bar{\tau}^2 - \sigma^2}.$$

Writing further

$$(1-\varepsilon) \varphi(s) = \psi,$$

$$\sin \psi = \sin \left(\arcsin \frac{\sigma}{\bar{\tau}} - \frac{k_3}{2} \sqrt{\bar{\tau}^2 - \sigma^2} \right)$$

$$= \frac{\sigma}{\bar{\tau}} - \frac{k_3}{2} \bar{\tau} \left(1 - \frac{\sigma^2}{\bar{\tau}^2} \right) + \text{terms of higher order.}$$

Neglecting further higher order terms, we find

$$r = \frac{2 r_1 r_2}{(r_1 + r_2) + (r_2 - r_1) \sin \psi - \frac{k_3}{4} \frac{(r_1 - r_2)^2}{r_1 r_2} \cos^2 \psi} \quad (19)$$

From (19) we see that r is a periodic function of

$$\psi = (1 - \varepsilon) \varphi,$$

we see therefore that

$$2 \pi \varepsilon = \pi (k_2 + 3 k_3 \bar{\sigma}) \quad (20)$$

is the advance of the perihelion for one revolution. The perturbation caused by change of mass causes thus two effects. 1. The perihelion advance given by (20), 2. a deformation of the ellipse. The latter deformation can be separated from the perihelion motion as follows. If we were to regard ψ as the «corrected» azimuth of the planet, then plotting r against the corrected azimuth ψ we get for $k_1 = 0$ an exactly elliptical orbit. (Neglecting of course terms of the order $1/c^4$) If, however, $k_3 \neq 0$, then the orbit even after correcting for the perihelion motion by replacing φ by ψ remains still an orbit slightly differing from an ellipse. This orbit cannot be approximated by any ellipse with an error of the order of k_3^2 only; the orbit given by (19) is slightly «egg-shaped», i. e. the curvatures at the perihelion and aphelion differ by a quantity of the order of k_3 . The relative difference of the curvatures is found to be

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = 4 k_3 \frac{r_1 + r_2}{2} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)^2 \quad (21)$$

§ 3. (1) We consider the case

$$\alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad (22)$$

i. e. the correction of mass change according to the special theory of relativity. We have

$$k(s) = + 2 a \int \left(\frac{1}{1 - v^2/c^2} - 1 \right) ds,$$

however,

$$v^2 = 2 E + 2 a s + \text{terms of higher order,}$$

thus apart from terms of higher order we find

$$k(s)/I^2 = k_0 + \frac{4aE}{I^2 c^2} s + \frac{2a^2}{I^2 c^2} s^2,$$

thus for the perturbation (22) we may put

$$k_2 = \frac{2a^2}{c^2 I^2}, \quad k_3 = 0$$

and with help of (20)

$$2\pi\varepsilon = 2\pi \frac{a^2}{c^2 I^2}.$$

Introducing further

$$I = RV, \quad a = V^2 R,$$

where R and V are the radius and velocity of the corresponding circular motion, we may write

$$2\pi\varepsilon = 2\pi \frac{V^2}{c^2}. \quad (23)$$

Since $k_3 = 0$, the perturbation (22) causes a perihelion motion only, without deformation of the ellipse.

(2) We consider the motion of the planet according to the general theory of relativity. The motion of the planet is governed by the following equation

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Gamma}{1 - 2a/rc^2} \frac{dr}{dt} \right) + \frac{a}{r^2 c^2} \frac{\Gamma}{(1 - 2a/rc^2)^2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 - r \Gamma \dot{\varphi}^2 &= -\Gamma \frac{a}{r^2}, \\ \frac{d}{dt} (\Gamma r^2 \dot{\varphi}) &= 0, \\ \Gamma &= \frac{1}{\sqrt{1 - 2a/rc^2 - \frac{r^2}{c^2}}}. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

See e. g. Møller, Theory of relativity, Oxford, p. 348.

Equation (24) can be brought into the form of equation (10), thus we can write instead of (24)

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(a \frac{dr}{dt} \right) - \frac{I^2}{ar^2} &= -a\beta/r^2, \\ r^2 \dot{\varphi} &= I/a, \\ \alpha &= \Gamma, \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

with

$$\beta = \Gamma + \frac{r^2}{a} \frac{d}{dt} \left[\left(\frac{\Gamma}{1 - 2a/rc^2} - \Gamma \right) \frac{dr}{dt} \right] + \frac{\Gamma/c^2}{(1 - 2a/rc^2)^2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2. \quad (26)$$

Developing in powers of $1/c^2$ and neglecting higher powers, we have thus

$$\beta = 1 + \frac{1}{c^2} \left\{ \frac{a}{r} + \frac{1}{2} v^2 + r^2 \frac{d}{dt} \left[\frac{2}{r} \cdot \frac{dr}{dt} \right] + \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right\}.$$

In the above expression we may introduce

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} v^2 &= E + \frac{a}{r} + \text{terms of higher order,} \\ \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 &= 2E + \frac{2a}{r} - \frac{I^2}{r^2} + \text{terms of higher order,} \\ \frac{d^2 r}{dt^2} &= \frac{I^2}{r^3} - \frac{a}{r^2} + \text{terms of higher order.} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Thus we get

$$\alpha\beta - 1 = \frac{3I^2}{r^2 c^2} + \text{terms of higher order} \quad (28)$$

and

$$k(s)/I^2 = 2a \int (\alpha\beta - 1) ds = \frac{2as^3}{c^2} + \text{terms of higher order,}$$

and we have

$$k_2 = 0, \quad k_3 = \frac{2a}{c^2}. \quad (29)$$

The perihelion advance is thus given by

$$2\pi\varepsilon = \frac{6\pi a \bar{\sigma}}{c^2} = 6\pi \frac{V^2}{c^2}. \quad (30)$$

Thus the perihelion motion expected from general relativity is three times as large as the advance resulting from simple variation of mass with velocity.

§ 4. The question arises, what type of perturbation introduced into the Newtonian equation of motion would modify the classical orbit in the same way as the modification coming about through the general theory of

relativity. In other words, we can ask what choice of the functions α and β lead to the perihelion motion (30) and the orbit given by (19) and (29).

The possible choices for α and β are restricted through considerations of dimensions. The α and β may depend on velocity of the particle, (on the transversal and radial components separately) on the gravitational potential, i. e.

$$\chi = -\frac{a}{r} \quad (31)$$

and possibly on acceleration and higher derivatives. We have thus to build up $k(s)$ from the following quantities:

$$\chi = -as,$$

$$v_r^2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = 2E + 2as - I^2 s^2,$$

$$v_t^2 = r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = I^2 s^2,$$

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = I^2 s^3 - as^2,$$

where we have neglected terms of higher order, i. e. terms of the order of $1/c^4$.

So as to reproduce the motion of general relativity exactly, we have to choose α , β such that

$$\alpha\beta - 1 = c_0 + c_1 s - \frac{3I^2}{c^2} s^3. \quad (32)$$

This can be obtained by putting

$$\alpha\beta - 1 = \frac{1}{c^2} \left(A\chi + Bv_r^2 + Cv_t^2 + D\frac{d^2 r}{r dt^2} \right)$$

with

$$\left. \begin{aligned} -B + C + D &= 3, \\ -A + 2B - D &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Considering the possible solutions, we see that we have to put either

$$B \neq C \quad \text{or} \quad D \neq 0, \quad (34)$$

e. the exact relativistic motion can only be reproduced if we assume either that the momentum depends explicitly on the transversal and longitudinal velocity or we have to assume the mass to change not only with velocity but also with acceleration. Both assumptions seem to be rather unnatural and therefore it seems, there is no simple way how to reproduce the orbit obtained by the theory of relativity by simple mass change of the planet. If, however, we do not try to reproduce the relativistic orbit but only the perihelion advance given in (30), then we have more possibilities; we can e. g. get orbits which are exactly elliptical apart from the perihelion motion for

$$k_2 = \frac{6a^2}{c^2 I^2}, \quad k_3 = 0. \quad (35)$$

The latter result is obtained by any combination

$$\left. \begin{aligned} \alpha\beta - 1 &= \frac{1}{c^2} \left(A\chi + \bar{B}v^2 \right), \\ -\bar{A} + 2\bar{B} &= 6. \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

The motions arising from (36) show the same perihelion advance as predicted by the general theory, the orbits do not show, however, the «egg-shape» predicted by the general theory. The egg-shape is for the actual planets so little pronounced that it is probably beyond the accuracy of astronomical observation to detect it.

To make a reasonable choice of \bar{A} and \bar{B} in (36), we may assume $\alpha = \beta$, i. e. we can assume that gravitational mass is proportional to inertial mass even up to terms of the order of $1/c^2$. Further, we can demand that for a constant gravitational potential the mass change should reduce to the change of mass with velocity predicted by the special theory of relativity. We may thus put in accordance with (36)

$$\alpha = \beta = \frac{1 - 2\chi/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

or

$$m_i = m_g = \frac{m_0 (1 - 2\chi/c^2)}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (37)$$

Thus postulating the mass change (37) we can reproduce the perihelion motion predicted by the general theory of relativity exactly; experimentally one could (at least in principle) distinguish between the motion arising from (37)

and that predicted by the general theory by investigating the exact shape of the precessing orbit. The general theory of relativity predicts a slight deviation from the elliptic motion even after correction for the perihelion motion.

III

§ 5. *The deflection of light in a gravitational field.* The deflection of light in a gravitational field can be treated phenomenologically either from the point of view of wave theory or assuming the light to consist of photons, possessing inertial and gravitational mass.

1. A fast moving particle of velocity v passing a gravitational centre with a closest approach a receives a transversal momentum

$$p_t = m_g \int \frac{ax}{r^3} dt = \frac{m_g a}{r_0 v} \int \cos \varphi d\varphi = \frac{2 m_g a}{r_0 v}.$$

The longitudinal component of the momentum is given by

$$p_e = m_i v.$$

Thus the total angle of deflection is given by

$$\Theta \sim \frac{p_t}{p_e} = \frac{m_g}{m_i} \cdot \frac{2a}{r_0 c^2}.$$

Thus assuming for the photon

$$m_g = 2 m_i,$$

we get the deflection predicted by the general theory, namely

$$\Theta \sim \frac{4a}{r_0 c^2}. \quad (38)$$

2. From wave consideration we get the deflection of a wave from Fermat's principle. The path of the light ray can be defined by

$$\delta \int \frac{ds}{c(r)} = 0, \quad (39)$$

where $c(r)$ is the propagation velocity of light at a distance r from the centre of the gravitating mass. Putting

$$c(r) = c \left(1 - \frac{\gamma}{r} \right) \quad (40)$$

we get from (39), when solving the variational problem in the usual way, neglecting terms of the order of $1/c^4$, for the deflection of the ray

$$\Theta \sim \frac{2\gamma}{r_0}$$

Thus the deflection predicted by the general theory is obtained if we put

$$\gamma = 2a/c^2 \quad \text{or} \quad c(r) = c_0 (1 + 2\chi/c^2).$$

The above result can also be interpreted phenomenologically by assuming that the space has a dielectricity constant $\varepsilon(r)$ and a magnetic permeability $\mu(r)$, so that

$$\varepsilon(r) \mu(r) \sim 1 - 4\chi/c^2;$$

the most symmetric assumption is thus

$$\varepsilon(r) = \mu(r) \sim 1 - 2\chi/c^2. \quad (41)$$

§ 6. *The gravitational red-shift.* According to the theory of general relativity an atom placed in a gravitational field emits lines with slightly smaller frequencies than without the field. The theoretical shift is given by

$$\nu = \nu_0 (1 + \chi/c^2). \quad (42)$$

The latter effect can, at least qualitatively, be brought into connection with the mass change deduced from the perihelion motion. From equ. (37) it follows that the mass of a particle increases when it is brought into the vicinity of a great gravitating mass. In this way the electrons of an atom increase their inertia when brought into a gravitational field and the frequency of their oscillation decreases. According to a purely classical concept we may put for the frequency of oscillation of a harmonic oscillator

$$\nu = \sqrt{\frac{F}{m}}, \quad (43)$$

where F is the force constant. If we assume that F is not affected by the gravitation, we have $v \approx m^{-1/2}$, thus from (37) for $v = 0$

$$v/v_0 = (1 - 2\chi/c^2)^{-\frac{1}{2}} \sim 1 + \chi/c^2$$

we get back the result (42). The above derivation has its weakness because the assumption that F does not change cannot be taken as very natural.

We can consider the problem from the quantum point of view. For this purpose we have to consider Schrödinger's equation and see what modification can be expected in a gravitational field. As the gravitational field can always be regarded to be homogeneous inside the space occupied by an atom, the problem reduces simply to replace the constants occurring in the equation, i. e. \hbar , m , c by slightly different numerical values, the changes being due to the perturbation of the gravitational field upon the atom. We denote thus the values without gravitational field with a suffix 0; i. e. we write \hbar_0 , m_0 , c_0 for the values of the constants in a part of space where $\chi = 0$. Thus the unperturbed Schrödinger equation can be written

$$\left(-\frac{\hbar}{2m_0} \nabla_0^2 + V_0(r_0) - i\hbar_0 \frac{\partial}{\partial t_0} \right) \psi_0(r_0, t_0) = 0, \quad (44)$$

where we write r_0 and t_0 for coordinates and time expressing the absence of a gravitational field. In the presence of a gravitational field we shall also use three coordinates with suffix 0, in the latter case they are meant to represent coordinates measured out with rods and clocks, *corrected* for such deformations and changes of rates as the gravitational field may happen to cause. The Schrödinger equation thus may be written in the presence of a gravitational field

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_0^2 + V(r_0) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t_0} \right) \psi(r_0, t_0) = 0. \quad (45)$$

If the gravitational field causes simple contractions and slowing down of motion we have

$$\psi(r_0, t_0) = \psi_0(\alpha r_0, \beta t_0) \quad (46)$$

where, if $\alpha > 1$, the field causes *contraction* of length coordinates, and if $\beta < 1$, it causes a slowing down of processes.

The effect of the gravitational field upon the potential may be taken to be the same as if the system was immersed into a dielectric with dielectric constant ϵ given in (41). Thus we may put

$$V(r_0) = \frac{1}{\epsilon} V_0(r_0). \quad (47)$$

roducing (46) and (47) into (45) we get

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_0^2 + \frac{1}{\varepsilon} V(\underline{r}_0) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t_0} \right) \psi_0(a \underline{r}_0, \beta t_0) = 0. \quad (48)$$

anging the variables into

$$\underline{r} = a \underline{r}_0, \quad t = \beta t_0,$$

e can also write

$$\left(-\frac{\hbar^2 a^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{\varepsilon} V_0\left(\frac{\underline{r}}{a}\right) - i\hbar \beta \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi_0(\underline{r}, t) = 0. \quad (49)$$

he potential can be taken to be a homogeneous function of the order minus one in the coordinates, thus we can assume

$$V_0\left(\frac{\underline{r}}{a}\right) = a V_0(\underline{r}). \quad (50)$$

hus dividing (49) by a and multiplying into ε we get with help of (50)

$$\left(-\frac{\hbar^2 a \varepsilon}{2m} \nabla^2 + V_0(\underline{r}) - i\hbar \frac{\beta \varepsilon}{a} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi_0(\underline{r}, t) = 0. \quad (51)$$

omparing now (51) and (45), we see that the two equations differ only by the notation for the variables. Thus they can only hold both provided

$$\frac{\hbar^2 a \varepsilon}{m} = \frac{\hbar_0^2}{m_0} \quad \text{and} \quad \hbar \frac{\beta \varepsilon}{a} = \hbar_0. \quad (52)$$

We take the variation of ε to be given from the deflection of light [equ. (41)] furthermore the value of β from the red shift, i. e. we put

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \sim 1 + \chi/c^2; \quad (53)$$

hus we get for the three unknowns a , \hbar and m two equations, namely

$$(\hbar/\hbar_0)^2 (m/m_0)^{-1} a \varepsilon = 1,$$

$$\hbar/\hbar_0 \cdot \varepsilon^{1/2} a^{-1} = 1.$$

Thus putting in first approximation

$$\hbar/h_0 = 1 + H\chi/c^2, \quad m/m_0 = 1 + M\chi/c^2, \quad a = 1 + A\chi/c^2,$$

we may also write, neglecting higher order terms

$$2H - M + A = 2,$$

$$H - A = 1.$$

Eliminating say H , we find

$$A = \frac{1}{3}M, \quad H = 1 + A.$$

If we take for M the value (37) with $v = 0$ derived from the perihelion motion we find

$$A = -\frac{2}{3}, \quad H = \frac{1}{3}.$$

Thus one possibility for consistent changes is given by

$$m_i = m_g = \varepsilon m_0, \quad \varepsilon = 1 - 2\chi/c^2,$$

$$\alpha = 1 - \frac{2}{3}\chi/c^2, \quad \beta = 1 + \chi/c^2, \quad \hbar = \hbar_0 \left(1 + \frac{1}{3}\chi/c^2\right).$$

Another possibility is, e. g. if we drop the assumption that gravitational and inertial mass are exactly equal

$$m_i = m_0(1 - 3\chi/c^2), \quad m_g = (1 - \chi/c^2),$$

$$\alpha = 1 - \chi/c^2, \quad \beta = 1 + \chi/c^2, \quad \hbar = \hbar_0.$$

There are many similar possibilities, these possibilities differ only in terms of the fourth order in $1/c$ when used to interpret the known tree effects of general theory of relativity. A distinction between these possibilities would need more experimental facts.

О ТРЕХ ЭФФЕКТАХ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ ОТНОСИТЕЛЬНОСТИ

Л. ЯНОШШИ

Резюме

Дадим чистую феноменологическую интерпретацию трех наблюдавшихся эффектов поддерживающих общую теорию относительности. Посмотрим какие ad hoc предположения о связи между гравитационным потенциалом и физической величиной объясняют эти три эффекта.

EINE NÄHERUNGSMETHODE VOM WKB-TYP

Von
I. FÉNYES

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER ROLAND-EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen: 21. III. 1955)

Die von *Flügge* und *Marschall* eingeführte Deutung der WKB-Methode ermöglicht, bei der nullten Näherung nicht von der klassischen Punktmechanik, sondern von einer ebenfalls klassisch anzusprechenden, aber mit der Wellenmechanik eher verträglichen Näherung auszugehen. Obwohl die sukzessive Approximation nach *Flügge* und *Marschall* im allgemeinen ebenfalls nicht konvergent ist, so lässt sie sich immerhin zur Kontrolle der Genauigkeit der gewählten nullten Näherung verwenden. Die vom Verfasser vorgeschlagene Methode eignet sich bei Verknüpfung mit dem Variationsverfahren auch zur einfachen, näherungsweise Bestimmung der Eigenfunktionen von angeregten Zuständen.

1. In einer früheren Arbeit wurde vom Verfasser nachgewiesen [1], dass die bei der WKB-Methode vorgeschlagene Reihenentwicklung nicht existiert. Am gleichen Ort wurde auch die Möglichkeit einer existierenden Reihenentwicklung erwähnt, doch stösst die Anwendung der so gewonnenen Methode meistens auf praktische Schwierigkeiten. In der vorliegenden Arbeit soll nun auf die Möglichkeit einer — in den klassischen Umkehrpunkten ebenfalls divergenzfreien — Methode vom WKB-Typ hingewiesen werden, die auch hinsichtlich ihrer praktischen Anwendung äusserst einfach ist. Der Grundgedanke der neuen Methode beruht auf jener Form der WKB-Methode, wie sie im Buche von *Flügge* und *Marschall* [2] dargelegt ist. Diese Grundform geht nicht von der üblichen Reihenentwicklung aus, sondern die Reihenentwicklung erscheint hier bereits als Folge. Falls man jedoch zur Bestimmung der nullten Näherung nicht die klassische Punkttheorie verwendet, so gelangt man zu einer Näherung, die von der ursprünglichen Lösung der WKB-Methode abweicht.

Es sei auch jetzt die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$\hbar^2 f'' + p^2 f = 0 \quad (1)$$

herangezogen und die Substitution

$$\varphi = \exp. \frac{i}{\hbar} \int y \, dx \quad (2)$$

angewandt, dann erhält man statt Gl. (1) folgende Riccati-Gleichung:

$$\frac{\hbar}{i} y' = p^2 - y^2. \quad (3)$$

Flügge und *Marschall* versuchen ([2], S. 153), die Gl. (3) mit einem vom üblichen abweichenden Iterationsverfahren zu lösen. Setzt man y_0 als nullte Näherung von y , so ist y_0 durch eine Korrektur y_1 zu ergänzen, die auf folgende Weise bestimmt werden kann:

$$\frac{\hbar}{i} y'_0 = p^2 - (y^0 + y_1)^2. \quad (4)$$

Berücksichtigt man, dass y_1 im Vergleich zu y_0 klein ist, so kann y_1^2 in Gl. (4) vernachlässigt werden. Wenn man als nullte Näherung den klassischen Impuls wählt, ergibt sich (bei Vernachlässigung von y_1^2):

$$\frac{\hbar}{i} y'_0 = -2 y_0 y_1.$$

Das Verfahren lässt sich weiter im Sinne von Gl. (4) fortsetzen, und so wird man im allgemeinen das $n + 1$ -ste Korrektionsglied auf Grund der Formel

$$\frac{\hbar}{i} \sum_{j=0}^n (y'_j) = p^2 - \left(\sum_{j=0}^n y_j + y_{n+1} \right)^2 \quad (5)$$

berechnen können. Vernachlässigt man y_{n+1}^2 , so wird man bei der Wahl $y_0 = \pm p$ eben zu der in der WKB-Methode üblichen Reihenentwicklung gelangen.

2. Es sei nun jene geeignete nullte Näherung gesucht, von der man ausgehen kann, ohne in den klassischen Umkehrpunkten auf Divergenzschwierigkeiten zu stoßen. Zu diesem Zwecke sei nach der in [1] angegebenen Methode y in einen reellen und einen imaginären Teil zerlegt:

$$y = u - \frac{1}{2} \frac{\hbar}{i} \frac{u'}{u}. \quad (6)$$

In diesem Falle lassen sich die Eigenfunktionen der Gl. (1) in folgender Form ansetzen:

$$f = \frac{a}{a^{1/2}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int u dx + \delta \right). \quad (7)$$

Da sich der Ablauf von u aus den auf f bezüglichen Nebenbedingungen — zumindest qualitativ, hinsichtlich der hauptsächlichsten Eigenschaften — ablesen lässt [1], [3], kann man feststellen, in welchem Verhältnis u und p zueinander

ehen. Es kann nämlich u folgendermassen durch f ausgedrückt werden [3]:

$$u = \hbar \frac{\frac{C^2}{f^2}}{1 + \left(\int_{x_0}^x \frac{C^2}{f^2} dx \right)^2} \quad (8)$$

o C und x_0 beliebige Konstanten sind. Als Beispiel sei hier auf die Berechnungen von *Lentei* [4] verwiesen. Wegen des grossen Unterschiedes, der zwischen u und p besteht, ist es viel zweckmässiger, als nullte Näherung eine solche definite Funktion P zu benutzen, die im klassischen Bahnbereich u gut approximiert (dadurch wird gewährleistet, dass hier P auch u gut annähert), während u , wenn man sich von diesem Bereich entfernt, so Null (eventuell einem endlichen Wert) zustrebt, dass sowohl die Quantenbedingung

$$\int P dx = k\hbar\pi \quad (9)$$

s auch die auf f bezügliche Normierungsbedingung erfüllt wird. Diese lautet so in nullter Näherung:

$$f = \frac{a}{P^{1/2}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int P dx + \delta \right) \quad (10)$$

Obwohl hier scheinbar die Wahl von P ganz willkürlich war, ist dies jedoch tatsächlich nicht der Fall. Es darf nämlich nicht vergessen werden, dass es unendlich viele u gibt, von denen jedes zu derselben Eigenfunktion führt [3], [4], so dass die für P erwähnten, allgemeinen Bedingungen genügen, dass dem Ablauf irgendeiner der u -Funktionen in hinreichender Weise folgt. Somit nähert das so gewählte P trotz seiner willkürlichen Wahl besser als p das entsprechende u an.

Es sei jetzt auf das von *Flügge* und *Marschall* angewandte Iterationsverfahren zurückgekommen. Es sei in nullter Näherung

$$u_0 = P \quad (11)$$

nd

$$y_0 = P - \frac{1}{2} \frac{\hbar}{i} \frac{P'}{P}, \quad (12)$$

ann ist nach Gl. (4)

$$\frac{\hbar}{i} \left(P' - \frac{\hbar}{i} \frac{P'' R - P'^2}{2P^2} \right) = P^2 - \left(P - \frac{\hbar}{i} \frac{P'}{2P} + u_1 + \frac{\hbar}{i} v_1 \right)^2.$$

Trennt man den reellen und den imaginären Teil, so ergibt sich :

$$P' = 2(P + u_1) \left(\frac{P'}{2P} - v_1 \right),$$

$$\hbar^2 \frac{P'' P - P'^2}{2 P^2} = p^2 - (P + u_1) + \hbar^2 \left(-\frac{P'}{2P} + v_1 \right)^2.$$

Wird das Quadrat der Korrektionsglieder vernachlässigt, so lassen sich u_1 und v_1 aus den beiden Gleichungen berechnen, ferner kann man bei Heranziehung von Gl. (5) auch die Korrekturen höherer Ordnung bestimmen. Doch ist es überflüssig, all dies hier ausführlich darzulegen. Das Iterationsverfahren nach Gl. (5) konvergiert nämlich im allgemeinen nicht, so dass es im Vergleich zur ursprünglichen WKB-Methode lediglich den Vorteil aufweist, dass die Gl. (12) an den Grenzen des klassischen Bahnbereichs nicht unendlich wird. Die Konvergenz des Verfahrens kann deshalb nicht gesichert werden, weil der Umstand, dass P das u gut approximiert, noch keineswegs gewährleistet, dass P' auch u' gut approximieren wird. Vorausgesetzt, dass das zweckmässig gewählte P so beschaffen ist, dass P das u und P' das u' gleichzeitig gut annähert, so können die weiteren Näherungen dennoch schlechter werden, da nämlich das Verhältnis $u \approx P$ und $u' \approx P'$ dies nicht zugleich auch für die höheren Ableitungen sicherstellt. So ist denn das Iterationsverfahren nach den Gln. (4) und (5) im allgemeinen nicht geeignet, die exakte Lösung mit beliebiger Genauigkeit anzunähern. Trotz alledem lassen sich aber die Gln. (4) und (5) dennoch mit Nutzen verwenden, u. zw. als Kontrolle für die Richtigkeit der Näherung nach den Gln. (11) und (12). Wenn es gelingt, ein entsprechendes P zu finden, dann werden die sich aus der Gl. (4) ergebenden Korrekturen klein sein. Die nullte Näherung der Gl. (12) ist also desto besser, je kleiner u_1 im Verhältnis zu P und je kleiner v_1 im Verhältnis zu $-\frac{1}{2} \frac{P'}{P}$ ist. Man muss also mit mehreren P Proben ausführen und jenes wählen, das nach dem Gesagten die beste Näherung gewährleistet.

3. Schliesslich sei über die praktische Bestimmung von P folgendes erwähnt. Bekanntlich ist die Bestimmung der Eigenfunktionen von angeregten Zuständen mit dem Variationsverfahren — bei Berücksichtigung der Orthogonalitätsbedingungen — eine praktisch schwer zu lösende Aufgabe. Wenn man indessen für den auf die Eigenfunktionen bezüglichen Ansatz die «natürliche Form» in Gl. (10) wählt, dann wird man sozusagen in einem Augenblick die Näherung des ganzen Eigenfunktionensystems des betreffenden Problems erhalten. Es sei nämlich

$$P = P(x, a, b), \quad (1)$$

o a und b unbestimmte Parameter sind. Wendet man auf Gl. (13) die Quantenbedingung (9) an, so ergibt sich

$$\int P(x, a, b) dx = g(a, b) = k\hbar\pi. \quad (14)$$

Hieraus lässt sich z. B. b mit Hilfe von a und k ausdrücken :

$$b_k = b(k, a),$$

Also ist

$$P(x, a, b) = P(x, a, b(k, a)) = \bar{P}(x, k, a_k). \quad (15)$$

Das Energieintegral des k -ten Zustandes lautet :

$$E_k = E(k, a_k). \quad (16)$$

auf diese Weise kann a aus den Gleichungen

$$\frac{\partial E_k}{\partial a_k} = 0 \quad (17)$$

bestimmt werden. Hiermit hat man auch die Näherung der Eigenfunktionen gewonnen. Das Verfahren lässt sich auf eine beliebige Zahl von Parametern verallgemeinern.

LITERATUR

1. I. Fényes, Acta Phys. Hung., 4, 133, 1954.
2. S. Flügge—H. Marshall, Rechenmethoden der Quantentheorie, 2. Aufl. Springer, Berlin 1952.
3. I. Fényes, im Druck.
4. I. Lentei, im Druck.

МЕТОД ПРИБЛИЖЕНИЯ ТИПА WKB

И. ФЕНЬЕШ

Резюме

Метод WKB, обоснованный по способу Флюге и Маршалл, дает возможность брать для исхода нулевого приближения более сходное приближение с квантовой механикой, чем классическая квантовая механика. Однако, и это приближение обладает классическим характером. Хотя в общем не существует сходимости и в этом случае, метод Флюге и Маршалл применяемый для контроля точности выбранного нулевого приближения. Предлагаемый метод, с использованием вариационного исчисления, можно применять для простого приближенного определения собственных функций возбужденных состояний.



DIE BESTIMMUNG DER RADIALEN UND AZIMUTALEN TEILE DER NULLPUNKTSENERGIE BEIM STATISTISCHEN ATOMMODELL

Von
I. FÉNYES

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER ROLAND-EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen: 21. III. 1955)

Der radiale und azimutale Teil der kinetischen Nullpunktsenergie können beim statistischen Atommodell ohne jede besondere Annahme berechnet werden. Das Verhältnis des radialen Teils zum azimutalen beträgt 1:2.

1. Der von *Weizsäcker* [1], [2] korrigierte Ausdruck der kinetischen Energiedichte des statistischen Atommodells lautet wie folgt

$$U = U_F + U_W, \quad (1)$$

wo

$$U_F = \kappa_F \varrho^{5/3}, \quad \kappa_F = \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \quad (2)$$

die Fermische Nullpunktsenergie und

$$U_W = \kappa_W \frac{(\nabla \varrho)^2}{\varrho}, \quad \kappa_W = \frac{h^2}{8\pi m} \quad (3)$$

die sog. Inhomogenitätskorrektur (*Weizsäckersche* Korrektur) sind. Nach den Berechnungen von *Sokolov* [3] erwies sich jedoch die *Weizsäckersche* Korrektur als zu gross, weshalb eine weitere Korrektur des Energieausdruckes (1) notwendig war. Die weiteren Korrekturen wurden von *Gombás* ausgeführt [4], [5], wobei der Nachweis erbracht wurde, dass U_F und U_W einen gemeinsamen Teil enthalten, der auf diese Weise im Ausdruck (1) zweimal vorkommt. Auf Grund plausibler Annahmen stellte *Gombás* den Ausdruck für diesen gemeinsamen Energieteil («kinetische Eigenenergie») auf und gelangte nach dessen Subtraktion von der Gleichung (1) zu Energiewerten, die sehr gut mit jenen der Wellenmechanik übereinstimmen. Zur Bestimmung der erwähnten Korrektur bedarf es der gesonderten Kenntnis der radialen und azimutalen Teile der kinetischen Energie, da ja der gemeinsame Teil von U_F und U_W nur in den radialen Komponenten zweimal vorkommt. *Gombás* hatte zuerst angenommen [5], dass das Verhältnis zwischen dem radialen und dem azimutalen Teil von U_F 1:1 beträgt, neuerdings wies er aber darauf hin [6], dass die Annahme eines Verhältnisses von 2:1 viel plausibler ist.

Im nachstehenden soll gezeigt werden, dass das Verhältnis zwischen dem radialen und azimuthalen Teil von U_F ohne jede besondere Annahme berechnet werden kann und tatsächlich 2 : 1 ist. Zur Ausführung der betreffenden Berechnungen seien die Ergebnisse einer früheren Arbeit des Verfassers [7] benutzt. In dieser Arbeit wurde die wellenmechanische Ableitung der verschiedenen Formen des statistischen Atommodells angegeben und u. a. auch die Gruppierung der Elektronen des statistischen Atommodells nach Nebenquantenzahlen vorgenommen. (Die hierbei erhaltenen Ergebnisse stimmten vollständig mit den Resultaten der Berechnungen von *Hellmann* [8] überein.) Für das gegenwärtige Problem besitzt dieser Umstand insofern eine Bedeutung, als in der Gruppierung nach den Nebenquantenzahlen die der Fermischen Nullpunktsenergie entsprechende Energie automatisch in einen radialen und in einen azimuthalen Teil zerfällt. Da das sich von 0 bis L erstreckende Integral dieses Energieausdruckes gerade die Fermische Nullpunktsenergie liefert, erscheint es als auf der Hand liegend, die Integration für den radialen und für den azimuthalen Teil gesondert auszuführen. Auf diese Weise erhält man U_F als Summe von zwei Gliedern, nämlich

$$U_F = U_r + U_a,$$

wo

$$U_r = \frac{1}{3} U_F$$

der radiale und

$$U_a = \frac{2}{3} U_F$$

der azimuthale Teil ist.

2. Es sei nun der wellenmechanische Energieausdruck

$$E = -eV + \frac{1}{2m} p_l^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{f''}{f} \quad (4)$$

der kugelsymmetrischen Probleme betrachtet, wo f das r -fache der radialen Eigenfunktion und

$$p_l = \frac{h}{2\pi} \frac{\sqrt{l(l+1)}}{r} \quad (5)$$

ist. Um aus dem dritten Glied des Ausdruckes (4) den klassischen kinetischen Energieteil

$$\frac{1}{2m} p_l^2$$

von dem aus der Inhomogenität herrührenden Teil trennen zu können, muss f in der folgenden Form geschrieben werden [9]:

$$f = \psi \cos \left(\frac{2\pi}{h} \int p_r dr + \delta \right), \quad (6)$$

$$\psi = \frac{a}{p_l^{1/2}} \quad (7)$$

Das hier vorkommende p_r ist ein mögliches wellenmechanisches Analogon des radialen Impulses, das mit dem Verschwinden des aus der Inhomogenität herrührenden Teils in den klassischen radialen Impuls übergeht. Auf diese Weise erhält man

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{f''}{f} = \frac{1}{2m} p_r^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\psi''}{\psi}, \quad (8)$$

also ist

$$E = -eV + \frac{p_l^2}{2m} + \frac{p_r^2}{2m} - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\psi''}{\psi} \quad (9)$$

Es ist nunmehr offenkundig, dass bei der Einführung der Weizsäckerschen Korrektur ein Fehler begangen wurde, als das Energieglied $p_r^2/2m$ sowohl bei der Berechnung von U_F als auch bei der von U_W berücksichtigt wurde. U_F ist nämlich nichts anderes als die Summe der klassischen kinetischen Energien der einzelnen Elektronen:

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{p_l^2}{2m} + \frac{p_r^2}{2m}$$

(Die Summierung wurde nach der Fermi-Statistik durchgeführt.) Andererseits ist U_W die Summe der in Gleichung (8) beschriebenen «Quantenpotentiale» der einzelnen Elektronen (wobei die Summierung nach der Bose-Statistik durchgeführt wurde). Das Glied $p_r^2/2m$ kommt also in beiden Summierungen vor. Da das Auftreten des Energiegliedes U_F die Gültigkeit des Pauliprinzipis gewährleistet, ist die Berücksichtigung von $p_r^2/2m$ im Ausdruck für U_W offenbar überflüssig. Mit diesen Bemerkungen sollte der in der Weizsäckerschen Korrektur vorkommende Fehler lediglich qualitativ veranschaulicht werden. Nunmehr sei zur Bestimmung von U_F und U_a übergegangen.

Nach dem in [7] beschriebenen Verfahren ist

$$U_F = \frac{1}{2m} \frac{1}{v} \int (p_r^2 + p_l^2) dn^{(l)} dl, \quad (10)$$

wo

$$dn^{(l)} = \frac{2\pi}{h^3} v \frac{dp_l}{dl} dp_r dp_\varphi \quad (11)$$

ist und sich die Integration über p_φ von $-p_l$ bis $+p_l$, die über p_r von $-\sqrt{p_\mu^2 - p_l^2}$ bis $+\sqrt{p_\mu^2 - p_l^2}$ und die über l von 0 bis L erstreckt, und wo L für die gittermassen definiert ist:

$$p_\mu = \frac{h}{2\pi} \frac{\sqrt{L(L+1)}}{r} \quad (12)$$

Integriert man nicht über l , so erhält man die kinetische Energiedichte der Elektronen mit der Nebenquantenzahl l wie folgt

$$U_F^{(l)} = U_r^{(l)} + U_a^{(l)} = \frac{1}{2m} \frac{1}{v} \int (p_r^2 + p_l^2) dn^{(l)} \quad (13)$$

Also ist

$$U_r^{(l)} = \frac{\pi}{m h^3} \iint p_r^2 \frac{dp_l}{dl} dp_r dp_\varphi, \quad (14)$$

$$U_r^{(l)} = \frac{4\pi}{3 m h^3} \frac{dp_l}{dl} (p_\mu^2 p_l - p_l^3) \Big|_{p_\mu^2 - p_l^2};$$

ferner

$$U_a^{(l)} = \frac{\pi}{m h^3} \iint p_l^2 \frac{dp_l}{dl} dp_r dp_\varphi, \quad (15)$$

$$U_a^{(l)} = \frac{4\pi}{m h^3} \frac{dp_l}{dl} p_l^3 \sqrt{p_\mu^2 - p_l^2}.$$

Hieraus laut Gleichung (10)

$$U_r = \int_0^L U_r^{(l)} dl = \int_0^{p_\mu} U_r^{(l)} \frac{dl}{dp_l} dp_l = \frac{4\pi}{3 m h^3} \int_0^{p_\mu} (p_\mu^2 p_l - p_l^3) \sqrt{p_\mu^2 - p_l^2} dp_l =$$

$$+ \frac{2p_\mu^4}{3 \cdot 5} \sqrt{p_\mu^2 - p_l^2} \Big|_0^{p_\mu},$$

$$U_r = \frac{1}{3} \frac{4\pi}{5 m h^3} p_\mu^5 = \frac{1}{3} U_F \quad (16)$$

$$= \frac{4\pi}{3 m h^3} \left[-\frac{1}{3} p_\mu^2 (p_\mu^3 - p_l^3)^{3/2} - \frac{p_l (3p_l^2 - p_\mu^2) \sqrt{p_\mu^2 - p_l^2}}{3 \cdot 5} + \right]$$

und schliesslich

$$\begin{aligned}
 U_a &= \int_0^5 U_a^{(l)} dl = \int_0^{p_\mu} U_a^{(l)} \frac{dl}{dp_l} dp_l = \frac{4\pi}{mh^3} \int_0^{p_\mu} p_l^3 \sqrt{p_\mu^2 - p_l^2} dp_l = \\
 &= \frac{4\pi}{mh^3} \left[-\frac{p_l^2 (3p_l^2 - p_\mu^2) \sqrt{p_\mu^2 - p_l^2}}{3 \cdot 5} + \frac{2p_\mu^4}{3 \cdot 5} \sqrt{p_\mu^2 - p_l^2} \right]_0^{p_\mu}, \\
 U_a &= \frac{2}{3} \frac{4\pi}{5mh^3} p_\mu^5 = \frac{2}{3} U_F. \quad (17)
 \end{aligned}$$

Also beträgt das Verhältnis zwischen dem radialen und azimutalen Teil 1 : 2.

LITERATUR

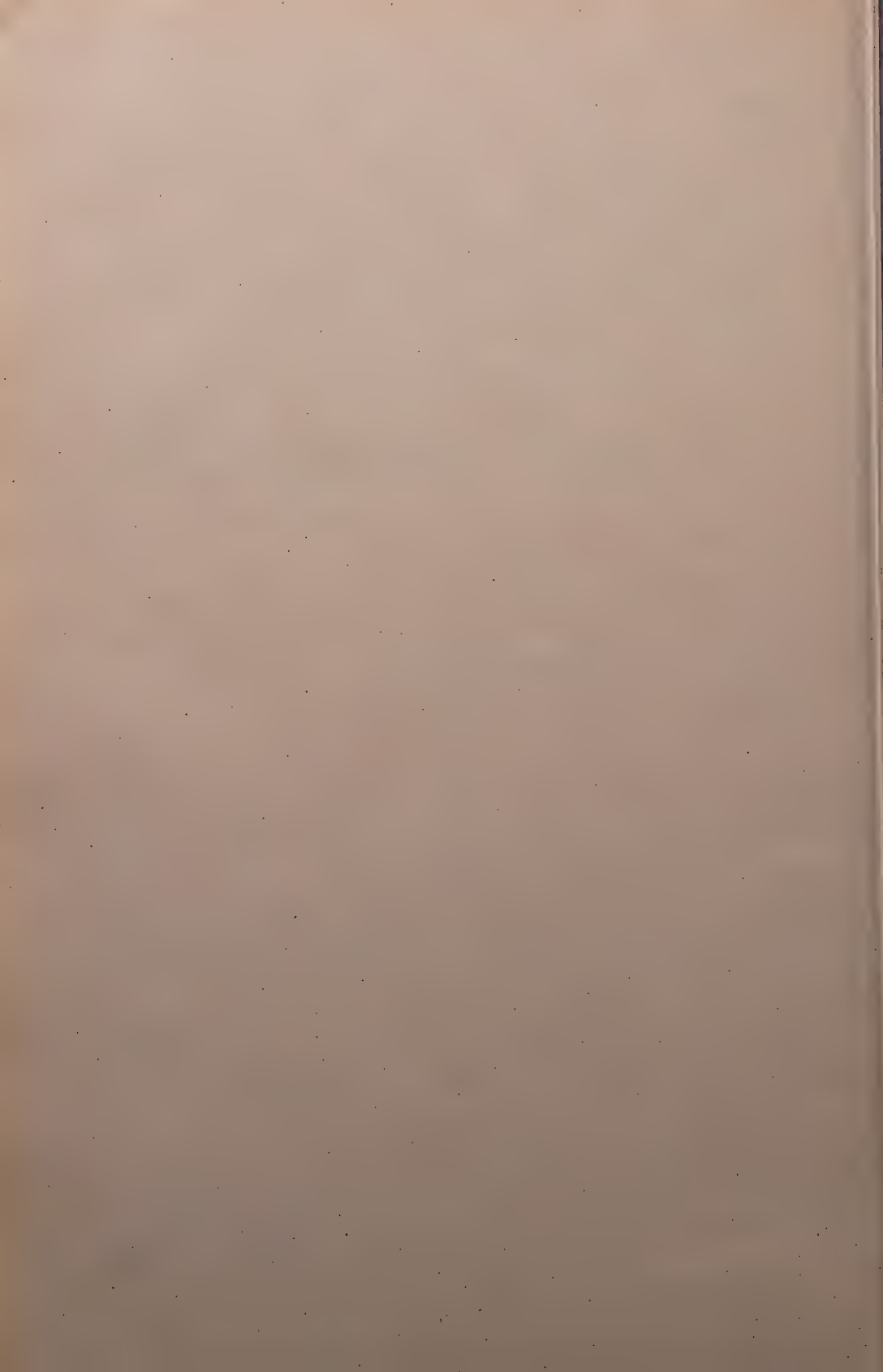
1. E. F. v. Weizsäcker, ZS. f. Phys., **96**, 431, 1935.
2. P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen. Springer, Wien, 1949.
3. N. Sokolov, Journ. exp. theoret. Phys., **8**, 365, 1938.
4. P. Gombás, Acta Phys. Hung., **3**, 105, 1953.
5. P. Gombás, Acta Phys. Hung., **3**, 127, 1953.
6. P. Gombás, M. T. A. III. Oszt. Közleményei, **4**, 317, 1954.
7. I. Fényes, ZS. f. Phys. **125**, 336, 1948.
8. H. Hellmann, Acta Physicochimica URSS, **2**, 225, 1935.
9. I. Fényes, Acta Phys. Hung., **4**, 133, 1954.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИАЛЬНОЙ И АЗИМУТАЛЬНОЙ ЧАСТИ НУЛЕВОЙ ЭНЕРГИИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА

И. ФЕНЬЕШ

Резюме

Возможно вычислить без особого предположения нулевую кинетическую энергию радиальной и азимутальной части статистической модели атома.



DAILY TOTAL COSMIC RAY INDICES AT HUANCAYO AND WORLD GEOMAGNETIC INDICES AND MAGNETIC STORMS*

By
S. L. MALURKAR

COLABA OBSERVATORY, BOMBAY, INDIA

(Presented by L. Jánossy. — Received 18. IV. 1955)

The relationship between the time variations of the earth's magnetic field and the corresponding variations in cosmic ray ionization has been looked into by Messerschmidt, by Forbush, by Hess, by Hogg and by Lange and Forbush among others. Striking effects during magnetic storms have been reported but quite a few occasions exist when no such effect could be detected. A method to characterise the cosmic ray values recorded in a day in analogy with magnetic variations at an observatory is given. The cosmic ray indices have been calculated from Lange and Forbush's two hourly mean readings at Huancayo for all days in 1940 and for magnetically disturbed days from June 1936 to December, 1944. The values have been shown against total geomagnetic indices of the world and dot diagrams also plotted. In the daily cosmic ray indices for 1940, the dot diagram does not point definitely to any relation, i. e. the scatter is too broad. In the dot diagram for the disturbed days there is a sort of general increase of world geomagnetic indices and cosmic ray indices. But the increase seems to fall into two branches, one where the cosmic ray index is large and the magnetic index is relatively small and the other where the cosmic ray index is comparatively smaller but the magnetic one seems to dominate. More definite conclusions may be possible if data from other observatories are also analysed.

For more than fifteen years, the daily magnetic variations at several individual magnetic observatories have been put in the form of three hourly indices. Based on a selection of the observatories, a world mean of the daily magnetic indices has also been published regularly. If character figures or indices for cosmic rays could be evaluated, it would help investigations on the connection between the geomagnetic field and cosmic rays. Among the published data on cosmic ray ionisation, two hourly mean values over a period of years for Huancayo given by *Lange* and *Forbush* [1] seemed most promising.

The geomagnetic latitude effect on cosmic rays was established by *Clay* showing that the primary cosmic rays are charged particles. As space variation of the earth's magnetic field had influenced the cosmic rays, the effect of the time variation was also looked for. *Messerschmidt* [2] and *Steinmaurer* and *Graziadei* [3] found a small decrease during magnetic storms. *Forbush* [4] and following it *Hess* and *Demmelmair* [5] showed that the cosmic ray observations at Huancayo (Peru) and at Hafeelkar (Innsbruck) had got affected during the same magnetic storm of 25th to 30th April, 1937 showing a specific time effect of the geomagnetic field. *Chapman* [6] suggested that these studies may determine

* See p. 492 et seq. *H. Elliot*, *Progress in Cosmic Ray Physics*, 1952, Amsterdam, for a detailed account.

the current rings in the higher atmosphere or even outside it. *Hess*, *Steinmaurer* and *Demmelmaier* [7] studied the cosmic ray changes at Hafelkar in the magnetically disturbed period 16th — 26th January, 1938 as recorded at Vienna-Auhof and concluded that «there is very close parallelism between the variations of H (Magnetic Horizontal Force) and J (Cosmic Ray Ionization). The correlation coefficient as calculated from the curves is 0,72.» *Forbush* [8] discussed the events of 1937 and 1938 after Chapman's suggestions.

While the magnetic storm of January 1938 provided good relationship, the other magnetically disturbed period 19th — 27th August, 1937 showed little change in cosmic ray ionisation. Assuming the ring systems about the plane of the geomagnetic equator, the rings that affect both the magnetic field and cosmic rays were found to be bigger than those that affect only the magnetic field. *Forbush* also stated that «the significant correlation between changes in daily means of cosmic ray intensity, for two stations separated by 50° in latitude, probably results from the same mechanism responsible for the magnetic storm effect». *Hogg* [9] discussed the cosmic ray data from the Commonwealth Solar Observatory at Canberra and the magnetic storms from 1936—39 and concluded:

- a) Major deviations of the cosmic radiation were always negative in sign.
- b) Such major deviations were, in their great majority, if not in all cases, associated with disturbances in the earth's magnetic field.
- c) The cosmic radiation disturbance usually becomes apparent a few hours after the onset of the magnetic storm.
- d) Magnetic storms were in all cases accompanied by a decrease in cosmic radiation intensity, ranging from one-half per cent to five per cent.
- e) The greater the range of H during the storm, the greater, on the average, was the cosmic ray disturbance.
- f) The average course of a cosmic ray disturbance bears some broad resemblance to the course of a magnetic storm.

Comments at the end of the above article and reply (*Forbush*, p. 56; *Hogg*, p. 57) indicate doubts and confidence in the results. *Hogg* [10] practically confirmed his stand.

Lange and *Forbush* [11] described the cosmic ray results from Huancayo and Cheltenham from February 26th to March 10th, 1942. They found an appreciable decrease during the sudden commencement of the magnetic storm and found that cosmic ray «curves are much like those for the average storm time variations in magnetic horizontal intensity». The descriptions refer to time variations as large as a day.

Lange and *Forbush* [12] stated that they had doubted their own observations of February 28th and March 7th, 1942 when an increase of cosmic ray ionisation had been shown by the Cheltenham curves but that the independent observations of *Berry* and *Hess* [13] of an increase at Norfolk (Virginia) altered the view-point. *Lange* and *Forbush* found that such unusual cosmic ray ioni-

ation increases had taken place at Cheltenham (Maryland), Godhavn (Greenland) and at Christchurch (New Zealand) but not at Huancayo (Peru). However, the cosmic ray decrease during the magnetic storm was shown at all the places. Forbush, Stinchcomb and Schein [14] connected these cosmic ray ionisation increases with contemporary solar flares (February 28th, 1942 from Sherborne and Greenwich records and March 7th from radio fade-outs) and furnished two other examples, of July 25th, 1946 and of November 19th, 1949. On July 25th, 1946 even Teoloyucan (Mexico, Geomag. Lat. $29^{\circ} 7' N$) showed no marked cosmic ray increase. On November 19th, 1949 Climax (Colorado, Geomag. Lat. $38^{\circ} 1' N$, 3500 m) showed a phenomenal increase amounting to 180% of its usual value. These short-period effects last but for a few hours and the number of such short-period recorded events has not been large.

Choosing selected events and epochs, comparison has been made as between the geomagnetic field and the cosmic ray ionisation. The daily mean value is another entity which suggests itself for comparison. But fluctuations during the course of any one day or a period of time apart from the daily mean value is what is aimed at here.

Method Adopted. If there be no regular variation, the sum total of the average deviation at fixed intervals of time for a whole day might be taken to be a measure of the fluctuations. As there is a perceptible diurnal variation of cosmic ray intensity, it would be possible to superpose this effect of diurnal variation (corresponding to the winter, summer and transition months) on the daily mean value before the average deviation is obtained. To the daily mean value of the cosmic ray intensity, the values of the diurnal variation at definite time intervals are added, so that the resulting figures represent the new base curve without altering the day's mean value. The deviations of the actual observations from this base curve of the day are used and the total arithmetic sum of the deviations is obtained. If a_r is the deviation, then $\sum |a_r|$ is the total average deviation for the day. If over a long period a_r 's are distributed normally, $\sum |a_r|$ is uniquely related to $\sum a_r^2$ (sum of square deviations). For cosmic rays the day's total may be indicated by $I \equiv \sum |a_r|$.

In determining the magnetic indices for a whole day, the measure used can be taken as $K = \sum |b_r - b_{r+1}|$, where b_r is the deviation. In normal distribution K is uniquely related to $\sum b_r^2$. In the magnetic curves, b_r 's are not linear measurements. As the magnetic curves are obtainable continuously, the maximum fluctuation during a given time interval is used. In the cosmic ray ionisation the published data refer to two hourly mean values only. Linear deviations at definite epochs have been taken to get I . The difference introduced may not be large except for short-period fluctuations.

Lange and Forbush have published the intensity of cosmic ray ionisation of all rays together. Huancayo is very near the geomagnetic equator. It can

be assumed that the published values give a fair representation of both hard and soft cosmic rays, i. e. the variations take account of hard rays also.

The northern winter months are : November, December, January and February ; the transition months are : March, April, September and October and the northern summer months are from May to August. To determine the means of two hourly mean values, only those days for which all the twelve two hourly mean values were available were taken. Months, for which data of more than five days were incomplete, were rejected for calculation of means. The daily variations for the different seasons were obtained from these means.

In the following Tables a daily comparison is made between the total daily Cosmic Ray Indices (I) and the total daily world geomagnetic indices (K_x). In Table A every day in the year 1940 has been taken, while in Table B the magnetically disturbed days at Huancayo in the period June, 1936 to December, 1944 (excluding 1940) have been considered. The values of K for 1937, 1938 and 1939 are from *Terrestrial Magnetism and Electricity* and for later years from *Publications of the International Association of Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity*. In Table B brief descriptions of magnetic disturbances based on data by Johnston, McNish, Forbush, Scott, Balsara and Ledig [15] are also set out.

Corresponding to the two Tables two dot diagrams are given. The dot diagrams do not indicate any definite relationship on all days. In 1940, March 24th and July 25th were disturbed both for geomagnetic and cosmic ray data. On March 25th and March 30th the magnetic indices were relatively large without I being large. On January 24th, April 12th, May 27th, October 27th and November 28th I values are large while K is relatively small, in particular for April 12th and November 28th.

In the dot diagram for magnetically disturbed days only there is a general tendency (but not a very marked one) for I and K to increase together. At higher values of I or K the relation is not obvious. If the dots with I larger than 5 and K less than 45 are considered, the scatter can be considered to indicate that I and K increase together. Again excluding the values of those included above and excluding those with K less than 32, another sequence with I and K both increasing together may be found. In the latter the values of I are much smaller than in the first instance. The very great magnetic storm of March 1st, 1941 belongs to the second category while the magnetic storm of March 1st, 1942 belongs to the first category when (I) had a large value.

As such it will be difficult to classify the different types of magnetic storms with the cosmic ray indices. By the very nature of the work here, the longer lasting events in cosmic rays and geomagnetism have been considered. The short-period one like the solar flare effect would need a study of the whole curve. As quite a large number of not easily accountable fluctuations occur in the continuous records of cosmic rays and geomagnetism, one to one corre-

pendence will be difficult to establish. Only in a few isolated events, it may be possible to attribute the changes uniquely to some particular influence.

Cosmic ray records of other observatories might shed more light. For quick calculations, as the diurnal cosmic ray changes are not considerable, the average total deviation from the mean value of the day itself might be taken as an approximate value for (*I*).

Additional Note. Dr. S. Raghava Chary and Dr. U. Rammohan Rao have very kindly calculated the correlation coefficients between *I* and *K*.

Table A

January	0,1877
February—	0,0079
March	0,5268**
April	0,5354**
May	0,0546
June	0,5506**
July	— 0,1008
August	0,3437*
September	0,1762
October	0,2520
November	0,0083
December	0,0308
Year 1940	0,2852**

*** Significant at 0,1% level,
** « 1% level,
* « 10% level.

Table B

For all disturbed days
0,3855***

Though the actual magnitudes are relatively small, among the magnetically disturbed days the relationship is quite significant. In 1940, the months March, April and June have shown some reasonable significance. These months were magnetically more disturbed than the others and the significance might be due to several days falling into the category of Table B. I thank Prof. D. D. Kosambi for having pointed out the above.

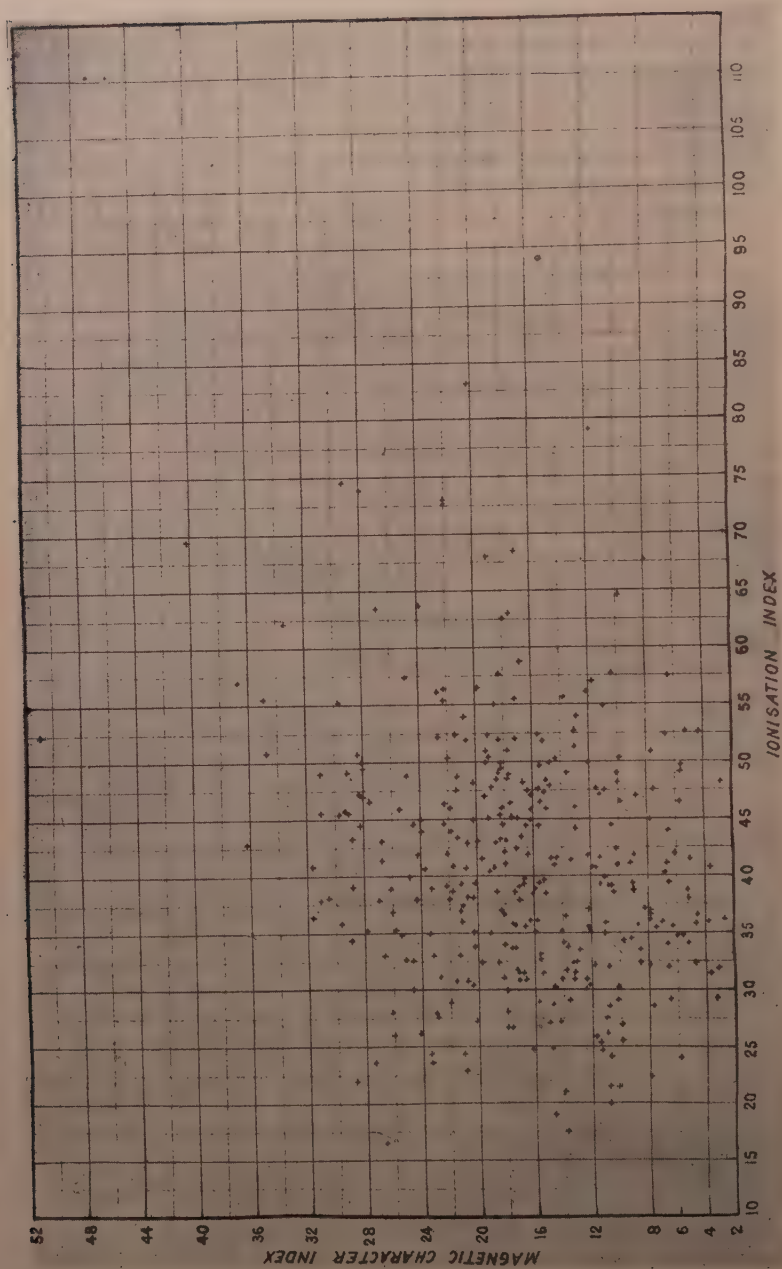


Fig. A. All days of the year 1940

TABLE A

Year 1940

	January		February		March		April	
	I	K	I	K	I	K	I	K
1	35,2	15,9	37,8	31,1	25,9	11,7	55,5	34,9
2	48,5	17,8	46,3	22,3	35,7	8,7	56,1	22,7
3	55,2	29,7	30,8	20,8	37,1	12,2	69,5	40,2
4	49,0	24,9	35,3	12,1	36,9	7,8	50,1	22,0
5	55,6	13,8	41,5	16,4	29,2	6,5	48,2	16,7
6	41,5	24,2	39,4	20,1	43,9	6,5	41,5	14,4
7	40,5	21,7	33,2	17,6	—	9,6	35,5	6,3
8	39,1	15,9	37,8	17,0	47,5	16,4	35,9	7,0
9	35,5	17,3	30,9	13,2	48,7	21,3	34,7	5,6
10	35,3	25,8	40,7	11,6	39,3	10,6	29,4	3,3
11	28,5	26,1	47,6	15,6	49,1	5,6	29,1	10,2
12	41,3	26,7	33,1	21,3	47,3	15,2	67,6	7,9
13	28,7	10,8	52,2	15,6	44,8	16,1	42,3	17,2
14	44,9	7,8	20,0	10,8	28,9	15,7	52,0	17,1
15	39,8	11,0	41,4	13,4	31,5	3,7	39,3	21,1
16	46,9	19,4	17,5	13,8	25,3	11,4	33,7	20,2
17	37,9	24,3	34,3	9,7	35,8	4,7	30,3	12,2
18	39,1	28,8	36,5	4,5	36,2	2,7	46,9	8,7
19	49,8	14,8	52,3	6,6	27,9	23,0	24,8	11,3
20	29,1	13,6	52,2	22,6	50,0	28,1	62,5	17,9
21	33,9	6,6	38,2	20,7	31,5	16,8	32,5	19,7
22	54,0	12,8	36,7	18,1	24,7	16,2	27,2	20,2
23	33,7	13,7	47,8	15,0	34,3	28,9	31,7	13,8
24	83,2	20,2	50,3	19,1	110,5	46,9	35,5	12,2
25	45,1	19,1	24,9	31,4	54,8	51,8	62,2	33,4
26	32,0	6,6	47,9	14,8	47,1	28,3	43,3	28,8
27	35,8	11,0	24,1	10,7	23,7	27,5	30,9	16,6
28	34,3	6,5	40,7	11,8	24,3	23,4	47,1	16,1
29	38,4	15,2	32,4	18,5	42,8	36,2	31,5	15,4
30	32,6	24,6			52,3	50,9	42,2	18,1
31	44,4	28,2			—	44,0		

TABLE A
Year 1940

	May		June		July		August	
	I	K	I	K	I	K	I	K
1	34,1	13,9	38,7	9,0	32,4	13,1	35,8	17,4
2	34,5	9,2	38,5	16,1	32,2	7,9	19,0	14,7
3	57,6	10,3	49,8	12,1	35,1	20,3	73,9	27,3
4	41,2	9,2	39,4	8,1	26,1	26,0	51,7	15,3
5	57,0	11,7	46,5	17,6	38,0	21,9	43,0	18,6
6	48,2	2,8	49,1	29,1	38,2	20,3	38,9	23,3
7	47,6	11,8	26,6	28,3	56,1	12,1	68,0	19,0
8	64,5	9,8	34,9	23,4	26,7	9,9	34,2	18,0
9	35,7	17,5	25,0	21,3	40,8	21,7	46,5	29,5
10	22,8	21,0	32,0	10,8	37,8	27,1	45,8	16,1
11	51,8	20,6	41,8	8,9	28,1	17,9	56,4	22,2
12	30,8	21,5	21,5	10,2	39,2	10,9	26,6	17,9
13	33,6	17,3	22,3	7,8	45,4	29,7	31,4	13,2
14	35,0	19,1	35,3	27,5	26,3	24,1	41,6	14,8
15	24,3	21,1	45,6	26,7	48,2	20,2	41,9	6,1
16	48,2	10,0	40,8	20,8	39,4	15,6	24,1	5,8
17	51,1	17,7	35,9	21,1	33,5	8,6	57,4	6,4
18	47,0	28,1	43,1	19,8	49,6	5,6	31,7	17,3
19	39,1	17,0	38,6	18,6	30,2	10,2	35,6	16,6
20	33,1	15,6	32,4	8,5	42,3	10,2	49,0	18,4
21	33,5	12,8	36,7	8,7	55,5	17,2	32,3	13,3
22	36,9	26,0	46,5	15,6	37,3	21,0	30,8	17,1
23	50,0	19,3	27,2	14,2	21,0	13,9	26,1	11,2
24	57,0	36,7	23,6	23,3	41,1	18,0	35,9	3,8
25	30,0	17,9	110,4	45,7	44,4	16,5	36,5	7,8
26	63,5	26,9	32,6	25,1	48,9	10,1	43,4	21,3
27	72,7	22,0	28,7	14,7	36,2	7,8	40,3	19,1
28	38,6	21,7	47,4	11,0	41,6	11,4	44,5	18,1
29	24,9	14,8	35,0	11,0	30,2	14,6	27,1	15,0
30	47,5	7,5	51,9	18,3	33,0	23,1	46,5	9,8
31	38,7	5,2			31,2	22,7	52,6	13,1

TABLE A

Year 1940

	September		October		November		December	
	I	K	I	K	I	K	I	K
1	30,0	24,6	45,7	29,3	45,2	17,4	55,0	18,7
2	26,8	17,6	56,4	19,8	54,7	10,9	38,7	26,1
3	—	26,5	28,4	22,0	34,0	18,1	37,0	21,2
4	39,8	22,2	44,1	13,0	45,8	25,4	38,6	17,4
5	43,2	18,3	46,0	13,0	52,4	21,4	39,6	15,3
6	45,9	15,0	31,1	18,1	49,0	13,6	50,3	9,9
7	16,5	26,7	50,9	34,8	40,8	14,6	32,4	4,7
8	44,9	20,2	36,4	31,6	50,8	7,6	40,7	3,7
9	43,0	21,8	50,1	12,3	45,9	18,2	48,3	18,6
10	34,1	5,2	30,1	12,4	41,3	5,1	45,2	17,5
11	22,2	7,7	35,2	14,1	52,6	5,2	31,0	14,1
12	37,1	8,3	36,1	16,3	39,9	24,7	48,7	17,7
13	40,2	6,8	28,6	7,7	74,5	29,2	39,4	16,7
14	52,0	19,3	46,4	5,7	44,6	22,3	43,9	21,8
15	45,3	18,3	53,9	20,8	40,5	18,8	49,9	18,2
16	39,7	16,7	32,7	15,6	42,9	20,6	31,5	17,1
17	39,4	6,5	44,3	10,5	62,9	17,5	51,3	13,1
18	35,5	7,5	52,3	19,0	39,3	11,3	47,1	11,3
19	34,7	6,0	27,6	22,9	55,5	13,7	38,5	10,4
20	45,0	17,1	49,6	15,5	36,1	15,8	40,8	31,6
21	49,4	18,2	41,9	22,1	34,7	25,4	35,8	29,6
22	30,9	13,4	57,8	18,3	45,6	29,0	44,8	23,9
23	37,9	5,1	31,9	3,1	43,8	23,9	55,3	22,2
24	41,1	6,6	52,6	4,3	27,5	11,0	44,4	15,6
25	57,4	24,9	62,6	18,1	49,5	28,0	41,5	19,6
26	30,5	20,4	59,2	28,3	44,6	24,5	43,4	16,8
27	45,6	31,0	73,0	22,0	58,7	16,8	68,5	17,1
28	38,1	30,5	37,0	18,3	79,1	11,7	47,8	19,0
29	43,1	17,9	25,7	9,8	49,1	31,0	63,7	23,8
30	32,2	11,8	40,9	10,1	47,5	21,4	50,7	28,4
31			36,3	13,8			23,1	26,6

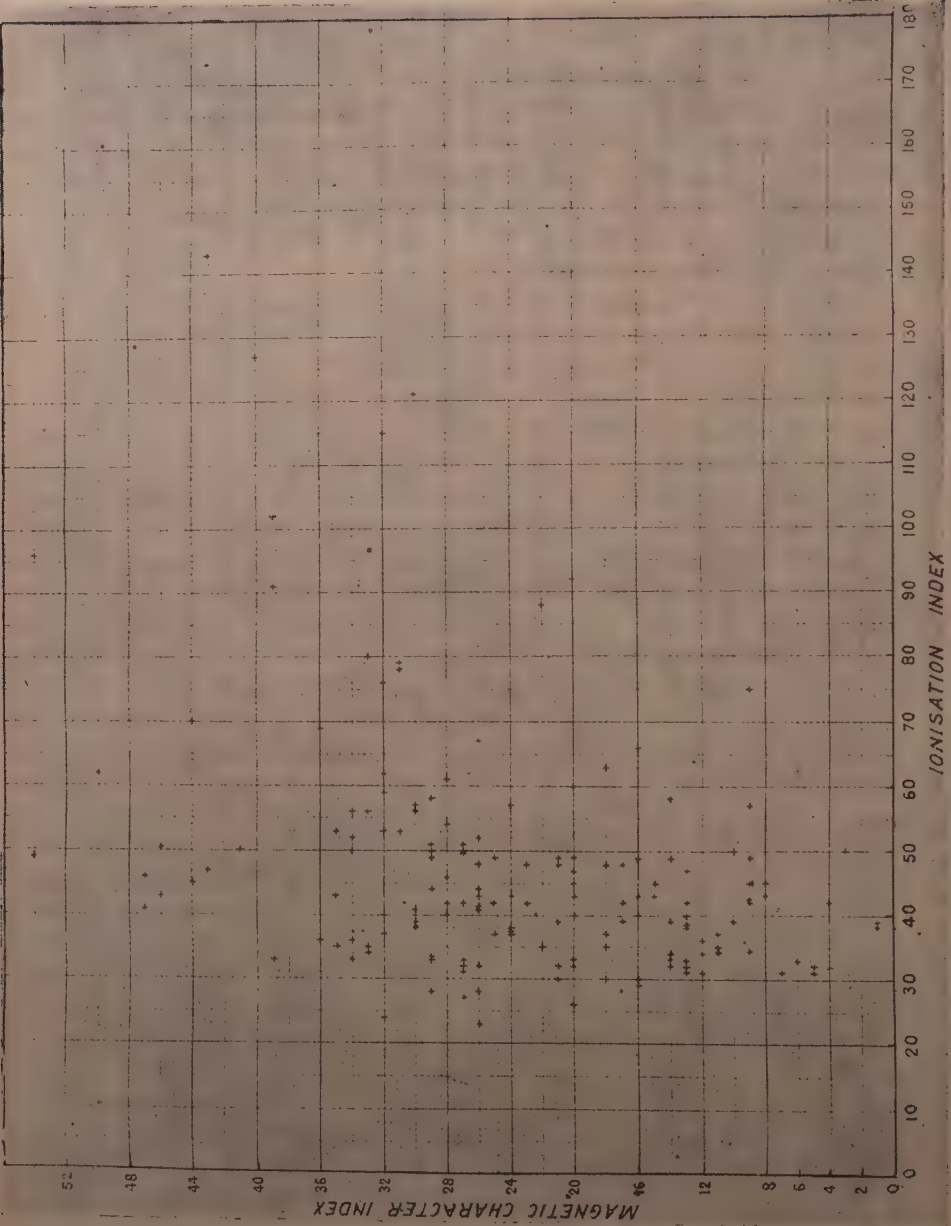


TABLE B

1936

June	I	
18	40,5	A rather severe magnetic storm began 0841 hr, 18th; increased 0125 hr, 19th and ended 0730 hr, 20th. Range: <i>H</i> - 326 γ , <i>Z</i> - 40 γ , <i>D</i> - 10'.
19	41,5	
20	52,9	
July		
2	35,7	A brief disturbance 0445 hr, July 2nd. <i>H</i> depressed between 09 and 17 hrs. Ranges: <i>H</i> - 173 γ , <i>Z</i> - 40 γ , <i>D</i> - 5'.
3	27,6	
4	43,0	0230 hr, July 5th mild disturbance; ended 13 hrs, July 7th (indefinite).
5	40,8	
6	24,7	
7	40,7	
July		
9	38,7	Mild G. C. disturbance. 04 hr, 10th. Ended abruptly 2025 hr. Range: <i>H</i> - 275 γ , <i>Z</i> - 39 γ , <i>D</i> - 5'.
10	46,0	
11	38,1	
12	54,1	
July		
29	30,9	Mild G. C. disturbance 06 hr, 29th. Ended after 19 hrs (indefinite), 29th. Range: <i>H</i> - 251 γ , <i>Z</i> - 29 γ , <i>D</i> - 8'.
30	44,0	
31	47,3	
August		
24	40,6	Conspicuous but brief S. C. disturbance. 1826 hr, 25th, continued till 1943 hr. <i>H</i> increased by 71 γ in 21 min. and dropped back by 1943 hr. <i>Z</i> and <i>D</i> increased very slightly. Radio fade-out between 18 and 20 hr of 25th.
25	38,2	
26	40,5	
October		
15	44,0	Important disturbance S. C. 1502 hr, 16th. <i>H</i> increased 124 γ in 5 min. and <i>Z</i> only 5 γ . From 16 to 20 hr, <i>H</i> steadily decreased 370 γ . Range: <i>H</i> - 408 γ , <i>Z</i> - 51 γ , <i>D</i> - 9'.
16	37,1	
17	38,5	
18	27,4	
October		
30	31,8	Brief disturbance with conspicuous S. C. 0134 hr, 31st. <i>H</i> rose 40 γ in 6 min. Ended abruptly 17 hr, 31st. Range: <i>H</i> - 265 γ , <i>Z</i> - 47 γ , <i>D</i> - 8'.
31	29,6	
November		
1	54,3	
November		
28	38,5	S. C. Disturbance in all elements 2327 hr, 28th ended 22 hr 29th. Range: <i>H</i> - 264 γ , <i>Z</i> - 56 γ , <i>D</i> - 14'. At S. C. <i>H</i> increased 64 γ in 3 min. <i>Z</i> - 11 γ ; thereafter <i>H</i> had a large bay.
29	53,3	
30	30,9	

TABLE B

1937

<i>January</i>	<i>I</i>	<i>K</i>	
29	37.1	11	Very marked S. C. 1009 hr. 30th. Very rapid fall of 19 γ in <i>H</i> followed by a still sharper rise moving <i>H</i> -trace off the record.
30	42.1	13	
31	39.4	3	
<i>February</i>			
1	34.3	12	Marked S. C. 2304 hr, 2nd followed by a magnetic storm, lasting 23 hrs with a range in <i>H</i> of 515 γ . (Range at Alibag. <i>H</i> - 248 γ .)
2	31.2	7	
3	34.9	35	
<i>February</i>			
17	28.9	16	S. C. sharp fall at 1904 hr, 18th of 10 γ in 1 min. followed by rise of 121 γ next 5 min. The hours following relatively quiet till 1248 hr, 19th when <i>H</i> fell by 130 γ in 10 min. and disturbed till 1900 hr. (Range at Alibag. <i>H</i> - 164 γ .)
18	—	17	
19	44.3	29	
20	—	19	
<i>March</i>			
26	37.8	13	S. C. 2057 hr, 26th. <i>H</i> fell 6 γ and then rose 72 γ in 4 min. Following day moderately disturbed. (Range at Alibag <i>H</i> - 156 γ .)
27	32.8	29	
28	45.5	20	
29	44.8	9	S. C. 0317 hr, 31st. <i>H</i> rose 33 γ in 4 min. moderately disturbed till 2000 hr. (Range at Alibag <i>H</i> - 155 γ .)
30	—	13	
31	23.8	32	
<i>April</i>			
23	45.0	9	S. C. storm 1202 hr, 24th. <i>H</i> rose 65 γ in 2 min. Quiet periods forenoons 25th, 26th and 27th. Second S. C. 1546 hr, 25th <i>H</i> rose 140 γ in 4 min. Large bays in <i>H</i> . A very low value in <i>H</i> on 26th. (Range at Alibag <i>H</i> - 189 γ .) (Earth current disturbances in the period and active flocculi on 22nd, 25th and 27 th; 23rd cloudy; 24th and 26th no activity.)
24	42.8	26	
25	77.8	31	
26	154.5	35	
27	57.0	30	
28	44.7	44	
<i>June</i>			
10	31.0	12	S. C. 0507 hr, 10th. <i>H</i> rose 60 γ in 3 min. Relatively quiet thereafter. (Alibag range: <i>H</i> - 89 γ .)
11	50.3	10	
<i>June</i>			
26	32.4	5	Between 1200 and 1900 hr, of 27th, a large number of oscillations in all elements. All increased at 1520 hr reaching max. 1526 hr, returned normal 1532 hr. Ranges in 12 minutes: <i>H</i> - 220 γ , <i>Z</i> - 14 γ , <i>D</i> - 4'. (Range at Alibag <i>H</i> - 133 γ .)
27	33.5	27	
28	37.1	18	
<i>August</i>			
20	42.0	4	S. C. 2113 hr, 21st. <i>H</i> rose 16 γ in 3 min. S. C. 0308, 22nd. <i>H</i> rose 45 γ in 4 min. Traces disturbed for 12 hrs following second S. C. (Range at Alibag <i>H</i> - 305 γ .)
21	45.2	8	
22	34.9	33	

TABLE B

937

August	I	K
23	34,5	4
24	38,6	1

September

29	50,0	3
30	29,9	18

S. C. in all elements 1346 hr, 30th. *H* fell 34 γ in 1 min. and rose 165 γ in 5 min. Effect on *Z* and *D* small. Radio fade-outs and earth current disturbances occurred. (Range at Alibag *H*- 181 γ .)

October

1	67,0	26
---	------	----

October

3	42,7	24
4	50,0	34
5	34,5	11

S. C. relatively small amplitude at 1122 hr, 3rd. *H* fell 2 γ and then rose 17 γ in 2 min. Traces much disturbed till end of 4th. Bay from 00hr to 12 hr of 4th.

938

January

15	34,7	18
16	88,0	22
17	50,5	46
18	40,1	28
19	52,3	26
20	42,1	25
21	37,0	32
22	62,3	50
23	49,4	21
24	92,1	20
25	127,1	40
26	114,9	32
27	42,7	15
28	58,3	14
29	38,6	17
30	42,3	9
31	46,3	28

A marked S. C. 2237hr, 16th. *H* rose 250 γ in 1 min. *Z* rose 24 γ and fell 13 γ . *D* moved 2' W and then 4' E. ended 24hr, 17th. Range: *H*- 505 γ ; *Z*- 62 γ ; *D*- 12', 8.

Fairly intense storm started 02hr, 22nd and ended 23 hr. Rapid large fluctuations. *H* changed by 420 γ , *Z* by 42 γ and *D* by 31' from 09 hr to 10hr. Range: *H*- 540 γ , *Z*- 74 γ , *D*- 31'.

S. C. 1153hr, 25th. *H* rose 53 γ and *Z* by 6 γ in 1 min. followed by a severe magnetic storm. Abnormally large bay Jan. 25th, 20hr to 26th, 14hr. Range: *H*- 1125 γ , *Z*- 146 γ , *D*- 22'.

Strong magnetic storm 1030hr, 31st. Ended 24hr. Very large fluctuations in *H*. Range: *H*- 307 γ ; *Z*- 60 γ ; *D*- 9'.

February

5	47,1	13
6	52,0	32
7	43,9	26
8	42,4	28
9	51,1	29

S. C. at 0310 hr, 6th. *H* rose 46 γ in 3 min. followed by a mod. magnetic storm. Range: *H*- 434 γ , *Z*- 100 γ , *D*- 13'.

TABLE B

1938

<i>March</i>	<i>I</i>	<i>K</i>	
21	30,7	13	Moderate magnetic storm at 2043 hr, 21st. Ended 0530hr, 24th. Range: <i>H</i> - 380 γ , <i>Z</i> - 57 γ , <i>D</i> - 11'.
22	76,1	32	
23	40,2	32	
24	31,2	27	
<i>April</i>			
15	46,6	20	Most intense magnetic storm till then at Huancayo. 0547 hr on 16th. In just 1 min. <i>H</i> rose by 179 γ ; <i>Z</i> by 24 γ ; <i>D</i> moved 2' W. (High sensitivity traces lost during 1st and violent phases.) Range: <i>H</i> - 1321 γ , <i>Z</i> - 118 γ , <i>D</i> - 25'.
16	70,4	44	
17	60,0	20	
<i>May</i>			
10	39,3	14	S. C. magnetic storm. 1555 hr, 11th. In 3 min. <i>H</i> fell 4 γ and then rose 103 γ . <i>Z</i> rose 8 γ <i>D</i> moved 2' E. End 02 hr, 13th. Range: <i>H</i> - 837 γ , <i>Z</i> - 73 γ , <i>D</i> - 10'.
11	61,9	32	
12	53,3	37	
13	33,4	13	
<i>July</i>			
4	40,9	26	S. C. at 1203 hr, 4th. <i>H</i> rose 28 γ in 3 min. Ended 0600 hr, 5th. Range: <i>H</i> - 272 γ , <i>Z</i> - 43 γ , <i>D</i> - 7'.
5	32,1	21	
<i>July</i>			
14	48,3	22	Several hours of mod. disturbances followed by a storm at 12 hr, 15th. Ended 02 hr, 16th. Range: <i>H</i> - 340 γ , <i>Z</i> - 52 γ , <i>D</i> - 9'.
15	36,4	34	
16	50,9	27	
<i>August</i>			
2	36,8	24	A S. C. at 2135 hr, 3rd. In 2 min. <i>H</i> rose 86 γ , <i>Z</i> - 12 γ and <i>D</i> changed 1' W.
3	68,1	18	
4	33,2	34	
5	37,1	24	
<i>September</i>			
12	49,1	14	S. C. at 1837 hr, 13th. In 4 min. <i>H</i> fell 9 γ and then rose 148 γ . <i>Z</i> rose 12 γ and <i>D</i> moved 0'. 5 W. Moderate storm continued up to 15th. Range: <i>H</i> - 424 γ , <i>Z</i> - 45 γ , <i>D</i> - 11'.
13	33,4	20	
14	41,3	30	
15	50,0	41	
<i>September</i>			
26	39,7	16	S. C. at 2202 hr, 27th. In 4 min. <i>H</i> rose 76 γ , <i>Z</i> - 10 γ and <i>D</i> moved 1'. 4 E. Mod. magnetic storm till 06 hr of 28th. Range <i>H</i> - 494 γ , <i>Z</i> - 45 γ , <i>D</i> - 9'. 7.
27	40,2	13	
28	38,8	10	
29	32,9	6	
<i>October</i>			
7	52,8	31	A G. C. mod. magnetic storm from 10 hr, 7th to 07 hr, 8th. Range: <i>H</i> - 287 γ , <i>Z</i> - 118 γ , <i>D</i> - 10'.
8	56,5	33	

TABLE B

939

February	I	K	
23	34,7	11	A G. C. magnetic storm about 13 hr, 24th. Ended 19 hr, 25th. Rapid fluctuations from 1706 hr to 1710 hr of 24th. Range: H - 740 γ , Z - 62 γ , D - 15'. 2.
24	56,3	30	
25	32,8	39	
March			
27	27,9	26	A S. C. storm at 1734 hr, 27th. In 4 min. H rose 44 γ , Z rose 2 γ and D changed 1' E. Ended 20 hr, 29th. Range: H - 386 γ , Z - 15 γ , D - 7'.
28	33,6	33	
29	36,0	36	
30	41,7	27	
April			
16	30,6	5	A S. C. at 2129 hr of 16th. In 5 min. H rose 40 γ ; Z rose 7 γ . Then quiet. Another S. C. at 0158 hr, 17th. In 3 min. H rose 83 γ ; Z - 13 γ and D changed 1' W. Violent magnetic storm till 22 hr, 17th. Range: H - 334 γ , Z - 56 γ , D - 10'.
17	41,3	47	
18	28,0	29	
April			
20	48,9	25	Remarkable peak in H at 1716 hr, 21st, beginning at 1654 hr. H rose 211 γ in 22 min. and returned to normal a little after 18 hr. D changed 3'. 6 E. Radio fade-out 1700 1745 hr.
21	56,6	24	
22	39,6	20	S. C. at 0546 hr, 23rd. In 3 min. H rose by 87 γ , Z by 15 γ . Violent storm till 19 hr. Range: H - 240 γ , Z - 50 γ , D - 8'. Another S. C. 1735 hr, 24th. In 6 min. H rose 193 γ , Z rose 17 γ , D changed 0'. 5 W. Violent storm till 06 hr of 25th. Range: H - 661 γ , Z - 76 γ , D - 6'.
23	101,6	39	
24	121,2	30	
25	56,1	34	
26	49,1	9	
27	75,3	9	
28	42,8	20	S. C. at 2101 hr of 27th. In 4 min. H rose 37 γ , Z - 6 γ . Quiet afterwards.
May			
1	49,1	29	A magnetic storm at 1136 hr of 1st. Ended 18hr of 2nd. Range: H - 274 γ , Z - 47 γ , D - 14'.
2	80,4	33	
3	42,1	23	
June			
26	26,2	20	A S. C. at 2020 hr of 26th. In 4 min. H fell 4 γ and then rose 78 γ , Z rose 8 γ and D changed 0'. 5 W. Then normal. 2107 hr of 26th saw a change. H fell 61 γ , Z fell 10 γ , D slightly E. Then normal.
27	35,4	22	
28	38,3	21	
July			
4	58,1	29	A S. C. at 1408 hr of 4th. In 4 min. ; H rose 83 γ , Z by 3 γ , D 1'. 8. E. Storm ended 20 hr 5th. Range: H - 304 γ , Z - 17 γ , D - 12'.
5	47,0	43	
6	45,5	15	

TABLE B

1939

<i>August</i>	<i>I</i>	<i>K</i>	
11	66,2	16	A S. C. at 0140 hr on 12th. In 3 min.; <i>H</i> rose 103 γ ; <i>Z</i> by 17 γ . <i>D</i> changed 0'.8 W. A steady drop followed up to 0439 hr of 12th. Slow recovery till 05 hr of 13th. Range: <i>H</i> - 330 γ .
12	91,0	39	
13	49,9	27	

<i>August</i>			
16	49,6	29	From 13 hr of 16th, large and rapid oscillations till 05 hr of 17th. Range: <i>H</i> - 461 γ , <i>D</i> - 12'.7.
17	29,8	21	

<i>August</i>			
21	32,3	13	A S. C. at 0042 hr of 22nd. In 3 min.; <i>H</i> rose 58 γ ; <i>Z</i> rose 9 γ . <i>D</i> changed 0'.7 E. Next 3 hrs <i>H</i> steadily decreased, then slow recovery till 16 hr 23rd with large and rapid oscillations. Range- <i>H</i> - 314 γ .
22	42,7	46	
23	69,2	36	

<i>October</i>			
2	36,5	12	A storm with large fluctuations in <i>H</i> from 12 hr. 3rd to 05 hr of 4th. Range: <i>H</i> - 465 γ , <i>Z</i> - 67 γ ; <i>D</i> - 13'.
3	79,5	31	
4	32,0	27	
5	31,8	20	

1941

<i>February</i>			
27	42,4	9,1	Short but very violent storm S. C. at 0357 hr March 1st, 1941. <i>H</i> rose 80 γ in 4 min. Two hours of mod. disturbance. At 12 hr peaks succeeded by rapid fluctuations. A great rise in <i>H</i> at 1318 hr. Next 3 hrs rapid fluctuations and fall in <i>H</i> . 1 st min. at 1627 hr rise peak at 1722 hr. In 40 min. <i>H</i> fell by 900 γ and minimum at 1825 hr. Ended abruptly 2330 hr. Next day unusually quiet. (One of the biggest storms recorded at Alibag.)
28	30,0	15,8	
<i>March</i>			
1	95,7	53,7	
2	39,3	30,4	
3	23,4	25,6	

<i>August</i>			
3	49,2	20,2	Active S. C. storm at 0130 hr of 4th. <i>H</i> rose 45 γ , closed after the end of day.
4	142,6	43,2	
5	48,3	23,5	

<i>September</i>			
17	42,4	17,3	Violent storm at 0413 hr of 18th. Due to large fluctuations and displacements much of the record in the sensitive instrument not usable. Range about <i>H</i> - 626 γ .
18	49,3	53,7	
19	46,2	47,0	
20	33,5	28,9	

<i>October</i>			
30	31,8	14,4	A S. C. storm at 0342 hr of 31st. In 3 min. <i>H</i> rose 54 γ . Ended 19 hr, Nov. 1st.
31	58,9	32,3	

<i>November</i>			
1	42,8	34,9	

TABLE B

1942

February

27	33,2	14,4	Severe S. C. storm at 0903 hr of Feb. 28th with small sudden rise in H followed by only slight disturbance.
28	36,5	25,2	

March

1	173,9	42,8	At 0726 hr of March 1st a S. C. Rise in H of 147 γ in 3 min. followed by 13 hrs of rapid movements, mostly small range but one deep bay at 0930 hr. The range in H for 28th and 1st 470 γ , D and Z marked disturbances of small range during the active hours of both days.
2	66,34*	28,1	

* (from 17 hrs of 1st to 17 hrs of 2nd March. 1942)

October

27	34,3	14,0	Strong G. C. disturbance about 12 hr of 28th. Several small peaks fall and two large bays. Range: H - 385 γ .
28	54,3	27,0	
29	—	40,7	
30	52,7	32,5	
31	37,6	30,5	

1943

January

16	38,1	12,7	A S. C. at 0232 hr of 17th. H rose 39 γ in 5 min. Short rather mild disturbance. Ended by 20 hrs.
17	32,5	26,2	
18	48,1	17,6	

March

28	42,8	8,1	Small disturbance at 15 hrs of 29th. At 1838 hr. H rose 116 γ in 6 min. A steady fall followed of 190 γ in about 3 hrs. Extremely low values of H following days.
29	47,6	26,1	
30	41,1	27,9	

1944

December

14	37,0	24,4	Severe magnetic storm with rapid rise in H at 1352 hr of 15th with several peaks thereafter. On Dec. 16th. changes rapid and erratic. At 1513 hr of 16th H rapidly fell 280 γ in 4 min. Main spot went off the scale several times. Ended gradually 01 hr of 18th.
15	49,8	27,7	
16	47,9	17,4	
17	43,0	16,4	
18	49,2	16,4	
19	57,0	8,7	

REFERENCES

1. I. Lange and S. E. Forbush, Cosmic Ray Results from Huancayo Observatory, Peru, June 1936 — Dec. 1946. Carnegie Inst. Washington, 1948.
2. W. Messerschmidt, ZS f. Phys., **85**, 332, 1933.
3. R. Steinmaurer and H. T. Graziadei, Preuss. Akad. Wiss. Berlin, **22**, 672, 1933.
4. S. E. Forbush, Phys. Rev., **51**, 1108, 1937.
5. V. F. Hess and A. Demmelair, Nature, **140**, 316, 1937.
6. S. Chapman, Nature, **140**, 423, 1937.
7. V. F. Hess, R. Steinmaurer and A. Demmelair, Nature, **141**, 686, 1938.
8. S. E. Forbush, Terr. Mag., **43**, 203, 1938.
9. A. R. Hogg, Terr. Mag., **46**, 51, 1941.
10. A. R. Hogg, Mem. Commonwealth Obsy. Canberra, No. 10, 1949.
11. I. Lange and S. E. Forbush, Terr. Mag., **47**, 185, 1942.
12. I. Lange and S. E. Forbush, Terr. Mag., **77**, 331, 1942.
13. E. B. Berry and V. F. Hess, Terr. Mag., **47**, 251, 1942.
14. S. E. Forbush, T. B. Stinchcomb and M. Schein, Phys. Rev., **79**, 501, 1950.
15. H. F. Johnston, A. G. McNish, S. E. Forbush, W. E. Scott, Ella Balsam and P. G. Ledig, Magnetic Results from Huancayo Observatory, Peru. 1936—44. Carnegie Inst. Washington, 1948.

ПОКАЗАТЕЛИ СУММАРНОГО ДНЕВНОГО КОСМИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ГУАНКАО И ГЕОМАГНИТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗЕМЛИ И МАГНИТНЫЕ БУРИ

Ш. Л. МАЛУРКАР

Резюме

Мессершмит, Форбуш, Ланге и др. исследовали зависимость во времени магнитного поля земли. Они указали на неожиданные действия во время магнитной бури. Всего лишь несколько раз не нашли такого действия. В данной статье излагается методика для характеристики дневного космического излучения, полученного в обсерватории, и дается сравнение с магнитными изменениями. Подсчет был произведен для показателей космического излучения на основе измерений Ланге и Форбуш, проводившие измерения через каждый два часа в Гуанкао. Вычисления были сделаны на каждый день 1940-го года, а в дни магнитной бури вычисления были сделаны с июня 1936-го года по декабрь 1940-го года. Построенная точечная диаграмма дает вышеуказанные значения вместе с геомагнитными показателями земли. Показатели дневного космического излучения относящиеся к 1940-ому году не дают ежедневной зависимости на диаграмме, из-за большого разброса. Диаграмма, относящаяся к дням магнитной бури, указывает на некоторое увеличение показателей космического излучения и геомагнитных показателей. Замеченный рост однако разветвляется, в одном случае, показатель космического излучения большой и магнитный показатель по сравнению мал, в другом случае, показатель космического излучения мал по сравнению с магнитным. Можно сделать и более точные выводы, если анализировать наблюдения других обсерваторий.

ÜBER EINE HERLEITUNG DER SLATERSCHEN HALBEMPIRISCHEN ATOMEIGENFUNKTIONEN

Von
P. GOMBÁS und P. SZÉPFALUSY

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen : 4. V. 1955)

Durch Ersetzung der Orthogonalitätsforderung der Eigenfunktion eines Einelektronenzustandes auf die Eigenfunktion der Elektronen, die in energetisch tiefer liegenden Quantenzuständen gebunden sind, durch ein Potential werden die Slaterschen halbempirischen Atom-eigenfunktionen begründet.

Solange man von der Austauschwechselwirkung der Elektronen absieht, lässt sich die Schrödingersche Gleichung eines Einelektronenzustandes in der Form

$$\frac{1}{2} e^2 a_0 \Delta \psi + (E + Ve) \psi = 0 \quad (1)$$

schreiben, wo ψ die Wellenfunktion des Einelektronenzustandes, E den Energieparameter, V das vom Kern und den übrigen Elektronen herrührende Potential, e die positive Elementarladung und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet. Wenn man ähnlich wie in der Methode von Hartree bei der Berechnung von V über die Winkel mittelt, so kann man das Potential als kugelsymmetrisch betrachten. In diesem kugelsymmetrischen Potential besteht die Eigenfunktion bekanntlich aus einem Produkt von einem nur von den Winkeln abhängigen Faktor und einem nur von der Entfernung r vom Kern abhängigen radialen Faktor. Das r -fache der radialen Eigenfunktion R genügt der Gleichung

$$\frac{1}{2} e^2 a_0 \frac{d^2 f}{dr^2} + (E + Ve) f - \frac{1}{2} e^2 a_0 \frac{l(l+1)}{r^2} f = 0, \quad (2)$$

wo $f = rR$ ist und l die Nebenquantenzahl bezeichnet.

Die Eigenfunktion ψ des Elektrons im vorgegebenen Quantenzustand hat auf die Eigenfunktionen der energetisch tiefer liegenden Zustände orthogonal zu sein. Für Zustände, deren Nebenquantenzahl oder magnetische Quantenzahl sich von denen des vorgegebenen Zustandes unterscheiden, wird dies durch die Orthogonalität der winkelabhängigen Anteile der Eigenfunktionen automatisch erfüllt. Im Falle der Quantenzustände jedoch mit derselben Nebenquantenzahl und magnetischen Quantenzahl wie die des vorgegebenen Zustandes muss die Orthogonalität durch den radialen Anteil der Eigenfunktion gewähr-

leistet werden und es treten dann die Orthogonalitätsbedingungen zu den üblichen Bedingungen für die Lösung der Gleichung (2) hinzu. Zuzufolge dieser Orthogonalitätsbedingungen besitzt f zwischen $r = 0$ und $r = \infty$ n_r Wurzeln, wo n_r die radiale Quantenzahl bezeichnet. Die exakte Berechnung der Eigenfunktionen der höher angeregten Zustände ist ein schwieriges Problem, es wurden daher zur Lösung dieses Problems Näherungsverfahren und zwar zwei von einander gänzlich verschiedene Verfahren entwickelt. Das eine stammt von Slater [1] und ist ein halbempirisches Verfahren, auf das wir weiter unten noch etwas ausführlicher zu sprechen kommen, das andere ist ein rein theoretisches Verfahren und wurde von einem der Verfasser [2] ausgearbeitet. In einer vorangehenden Arbeit [3] wurde gezeigt wie man die Slaterschen halbempirischen Eigenfunktionen auf Grund des von einem der Verfasser hergeleiteten [4] modifizierten Potentials, das auch der Orthogonalitätsbedingung der Eigenfunktionen Rechnung trägt, begründen kann. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist zu zeigen, wie man den Anteil des modifizierten Potentials, das die Orthogonalitätsbedingungen ersetzt, weiter vereinfachen und die Slaterschen Eigenfunktionen auf einem sehr einfachen Wege herleiten kann.

Hierzu führen wir in (2) statt dem elektrostatischen Potential V das modifizierte Potential

$$\Phi = V + G \quad (3)$$

ein, in welchem G ein Zusatzpotential bezeichnet, das die Orthogonalitätsforderung der Eigenfunktion auf die Eigenfunktionen der energetisch tieferen Quantenzustände mit derselben Nebenquantenzahl und derselben magnetischen Quantenzahl ersetzt [5]. Man hat dann statt der Gleichung (1) die Gleichung

$$\frac{1}{2} c^2 c_0 \frac{d^2 f}{dr^2} + (E + V_e + G_e) f - \frac{1}{2} c^2 c_0 \frac{l(l+1)}{r^2} f = 0 \quad (4)$$

ohne den Orthogonalitätsbedingungen, d. h. für den energetisch tiefsten Zustand

zu lösen. Die Glieder $\frac{1}{2} c^2 c_0 \frac{l(l+1)}{r^2}$ und G_e kann man einfach interpretieren. Um

ein Valenzelektron des Atoms, dessen Rumpf abgeschlossene Elektronenschalen besitzt, in der Entfernung r vom Kern unterzubringen, hat man dem Valenzelektron eine Mindestenergie zuzuführen, die mit der Nullpunktsenergie der als statistisch behandelten Rumpfelektronen am Ort r identisch ist [6]. Wie dies in den zitierten vorangehenden Arbeiten gezeigt wurde, ist das Glied $\frac{1}{2} c^2 c_0 \frac{l(l+1)}{r^2}$ der azimutale und $-G_e$ der radiale Anteil dieser Energie [7].

Da in der Impulskugel keine Richtung ausgezeichnet ist, muss die kinetische Energie bei einer Vertauschung der radialen und azimutalen Impulskomponente invariant bleiben. Man kann daher in der statistischen Näherung

die radiale Impulskomponente in derselben Form ansetzen wie die azimutale. Da man für die azimutale Komponente den Ausdruck

$$p_l = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{r} \frac{h}{2\pi} \quad (5)$$

erhält, können wir für die radiale Komponente

$$p_r = \frac{\sqrt{n_r(n_r+1)}}{r} \frac{h}{2\pi}$$

setzen, wo die radiale Quantenzahl n_r gerade so wie l vom Wert 0 bis $n-1$ alle beliebigen Werte annehmen kann; h bezeichnet die Plancksche Konstante. Mit diesem Ausdruck für p_r ergibt sich für $-Ge$

$$-Ge = \frac{p_r^2}{2m} = \frac{1}{2} e^2 a_0 \frac{n_r(n_r+1)}{r^2},$$

wo m die Masse des Elektrons bezeichnet.

Wenn wir n_r mit Hilfe der Beziehung $n_r = n - l - 1$ durch die Hauptquantenzahl n und die Nebenquantenzahl l ausdrücken, so folgt

$$G = -\frac{1}{2} e a_0 \frac{n(n-1) + l(l+1) - 2nl}{r^2}. \quad (6)$$

Anstatt dieses Potential zur direkten Berechnung von Atomtermen heranzuziehen, können wir einen Vergleich mit dem von Slater bei der Berechnung seiner halbempirischen Eigenfunktionen zugrunde gelegten Potential ziehen. Slater setzt das Atompotential in der Schrödingerschen Gleichung in der Form

$$\Phi_s = \frac{(Z-\gamma)e}{r} - \frac{1}{2} e a_0 \frac{n^*(n^*-1)}{r^2} \quad (7)$$

an, wo Z die Ordnungszahl des Atoms, γ eine Abschirmungskonstante und n^* eine effektive Hauptquantenzahl bezeichnet. Der Wert von γ und n^* für die verschiedenen Quantenzustände wird unter Berücksichtigung einiger theoretischer Resultate auf empirischem Wege bestimmt. Die Slaterschen Werte von n^* sind für die verschiedenen Werte der wahren Hauptquantenzahl in der letzten Spalte der Tabelle 1 angeführt. Mit dem Potential (7) lässt sich die Schrödingersche Gleichung exakt lösen und zwar ergibt sich für f und E

$$f = A r^{n^*} e^{-\frac{Z-\gamma}{n^*} \frac{r}{a_0}}, \quad E = -\frac{1}{2} \frac{(Z-\gamma)^2}{n^{*2}} \frac{e^2}{a_0}, \quad (8)$$

wo A eine Normierungskonstante bezeichnet.

Im Slaterschen Potential (7) ist das erste Glied $(Z-\gamma)e/r$ der elektrostatische Anteil, dem in (3) V entspricht; das zweite Glied in (7) $-\frac{1}{2} e a_0 n^*(n^*-1)/r^2$

entspricht dem Glied $G - \frac{1}{2} ea_0 \frac{l(l+1)}{r^2}$ und zeigt auch dieselbe Abhängigkeit von r wie $G - \frac{1}{2} ea_0 \frac{l(l+1)}{r^2}$. Während aber das Glied $-\frac{1}{2} ea_0 n^*(n^*-1)/r^2$ nur von der effektiven Hauptquantenzahl n^* abhängt, zeigt $G - \frac{1}{2} ea_0 \frac{l(l+1)}{r^2}$ ausserdem auch noch eine Abhängigkeit von l . Um $G - \frac{1}{2} ea_0 \frac{l(l+1)}{r^2}$ mit dem Glied $\frac{1}{2} ea_0 n^*(n^*-1)/r^2$ vergleichen zu können, müssen wir $G - \frac{1}{2} ea_0 \frac{l(l+1)}{r^2}$, bzw. den Ausdruck $n(n-1) + 2l(l+1) - 2nl$ noch über die zu einer Hauptquantenzahl n gehörenden Quantenzustände mit verschiedenem l mitteln, wodurch man eine von l unabhängige effektive Hauptquantenzahl \bar{n} definieren kann, die sich zu einem Vergleich mit n^* eignet. Diese Mittelung ist ausserdem notwendig, um die Berechnung der ihr zugrunde liegenden statistischen Betrachtungsweise anzupassen. Man kann nämlich bei dieser groben Berechnungsweise keinesfalls erwarten, dass man mit dem Potential $G - \frac{1}{2} ea_0 \frac{l(l+1)}{r^2}$ die zu einem bestimmten n und l gehörenden Energieteile in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung erhält. Eine Übereinstimmung ist erst nach Einführung der der statistischen Betrachtungsweise entsprechenden, von l unabhängigen effektiven Hauptquantenzahl n^* zu erwarten. Wir definieren \bar{n} folgendermassen

$$\bar{n}(\bar{n}-1) = \frac{\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) [n(n-1) + 2l(l+1) - 2nl]}{\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1)}.$$

TABELLE 1

Vergleich der hier berechneten effektiven Hauptquantenzahlen mit den von Slater bestimmten

n	\bar{n}	\bar{n}'	n^*
1	1	—	1
2	2	—	2
3	2,86	—	3
4	3,70	—	3,7
5	4,56	4,22	4,0
6	5,71	5,08	4,2

Die so berechneten Werte von \bar{n} sind zusammen mit den Slaterschen n^* -Werten in der Tabelle 1 zusammengestellt. Wie zu sehen ist, ergibt sich besonders bis einschliesslich $n = 4$ zwischen den \bar{n} - und n^* -Werten eine überraschend gute Übereinstimmung. Für $n = 5$ und 6 ist die Übereinstimmung, wie dies auch zu erwarten ist, weniger gut, da bei diesen Hauptquantenzahlen die Zustände mit hoher Nebenquantenzahl zum Teil oder gänzlich unbesetzt sind. Für diese beiden Hauptquantenzahlen lässt sich eine bessere Übereinstimmung erzielen, wenn man dies berücksichtigt, also in Betracht zieht, dass bei den tatsächlich existierenden Atomen die 5*f*-Zustände nur teilweise, die 5*g*-, 6*f*-, 6*g*- und 6*h*-Zustände aber überhaupt nicht besetzt sind. Da die Slatersche effektive Hauptquantenzahl n^* den tatsächlich existierenden Atomen angepasst ist, haben wir \bar{n} für $n = 5$ und 6 aus (9) auch so berechnet, dass wir die Summen nur auf die *s*-, *p*- und *d*-Zustände ausgedehnt haben. Die so erhaltenen \bar{n} -Werte sind in der Tabelle mit \bar{n}' bezeichnet; diese Werte stimmen mit den Slaterschen n^* -Werten tatsächlich besser überein als die \bar{n} -Werte.

LITERATUR

1. J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.
2. P. Gombás, ZS. f. Phys. **118**, 164, 1941; Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 150 ff., Springer, Wien, 1949; weiterhin Acta Phys. Hung. **1**, 285, 1952.
3. P. Gombás und R. Gáspár, Acta Phys. Hung. **1**, 315, 1952.
4. P. Gombás, ZS. f. Phys. **118**, 164, 1941; Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 150 ff., Springer, Wien, 1949; weiterhin Acta Phys. Hung. **1**, 285, 1952.
5. Näheres über das Zusatzpotential *G* findet man bei P. Gombás, Acta Phys. Hung. **1**, 285, 1952.
6. Man vgl. hierzu P. Gombás, ZS. f. Phys. **118**, 164, 1941; Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 150 ff., Springer, Wien, 1949; weiterhin Acta Phys. Hung. **1**, 285, 1952.
7. Der statistisch berechnete azimutale Anteil dieser Energie ist genau genommen $\frac{1}{2}e^2a_0[l(l+1) + \frac{1}{2}]/r^2$, ist also mit dem wellenmechanischen nicht identisch (man vgl. hierzu P. Gombás, Acta Phys. Hung. **1**, 285, 1952). Der geringfügige Unterschied, der nur für $l = 0$ wesentlich ist, kann jedoch bei der hier durchzuführenden groben Berechnungsweise unberücksichtigt bleiben.

ОБ ОБОСНОВАНИИ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЙ СОБСТВЕННОЙ АТОМНОЙ ФУНКЦИИ СЛЕТЕРА

П. ГОМБАШ и П. СЕПФАЛУШИ

Резюме

В данной работе дается вывод полуэмпирических собственных атомных функций Слетера таким образом, что требование ортогональности собственной атомной функции одноэлектронного состояния, относящееся к энергетически нижележащим собственным атомным функциям связанных электронов, заменяем одним потенциалом.



ОБЗОР КНИГ — REVIEWS OF BOOKS — BUCHBESPRECHUNGEN

Wolfgang Yourgrau, Stanley Mandelstam:

Variational Principles in Dynamics and Quantum Theory

London, Sir Isaac Pitman & Sons, Ltd. 1955. — P. 155.

The 150th anniversary of W. R. Hamilton's birth is being celebrated this year everywhere in the world of science. It was through him that classical mechanics obtained its finest, most unified formulation. In the course of his researches the variational principles had yielded that interpretation of the laws of motion which had prepared the road for the modern theory of motion advanced by quantum mechanics. We have in mind first of all the introduction of the Hamilton—Jacobi phase surface characteristic of mass point motion, and the recognition of the analogy between classical mechanics and geometrical optics. This relationship was the starting point of de Broglie's investigations leading to the theory of wave mechanics.

Hamilton's own investigations already prepared the way for the introduction of his methods, above all Hamilton's principle, to other territories of physics: into the classical and the quantum theory of the electromagnetic, the mesonic, and the gravitational field. Today, the variational principles occupy a prominent place in the general theory of relativity as well as in the theory of elementary particles, and are an indispensable prerequisite of the application of quantum theoretical methods.

We were glad to obtain Yourgrau and Mandelstam's book with its title promising a comprehensive account of the variational principles. However, on reading it we find that this is not really the aim of the book. The treatment is restricted chiefly to classical mechanics, though those aspects are also dealt with by means of which the principles of mechanics led to the quantum mechanics of Bohr, Sommerfeld, de Broglie, and Schrödinger. But even the sections treating of classical mechanics lack completeness, the physical contents hardly ever passing beyond the university graduation level. Very little is said about such topics as the differential principles, the Poisson and the Lagrange bracket, the canonical and adiabatic invariants. The authors also fail to examine the importance of the variational principles in the development of the modern field theory. But the book fills another gap. With a very wide knowledge of physics and great erudition in the history of science, the authors demonstrate the momentous part played by the variational principles in the history of physics and the development of man's knowledge of nature. In fact, although the title of the work indicates a text-book on physics, the book makes very interesting reading from the point of view of cultural history. On hand of the variational principles, the endeavours and tendencies to explain the phenomena of nature are followed from the philosophers of antiquity through the Middle Ages and the representative thinkers of the Enlightenment of the 18th century, up to the 20th century, the birth of modern physics. The apt and exhaustive description of the ideas and theoretical concepts of the individual investigators certainly affords immense gratification to the physicist who is interested in questions concerning cultural history.

The book starts with the philosophers in the 6th century B. C., the adherents of the Milesian School. The studies of Pythagoras, the veritably venerated man of learning, of the theory of numbers governing the universe, are regarded by the authors as the philosophical harbingers of the concept of law as condensed into variational principles. Following Plato and Aristotle, Hero of Alexandria was the first (2070 years ago) to set up a variational principle in integral form. He was the first to recognize on a scientific basis that a ray of reflected light takes the shortest possible path from the source of light to the observer's eye, and in this minimum principle he saw not a contingency, but the manifestation of one of the hidden laws governing nature. The first clear formulation of the simplicity postulate, as the viewpoint by which to select essential laws, was given by Ockham in the 14th century: «*Entia non sunt multiplicanda praeter necessitatem*» (§1). The first really efficient variational principle is linked with the name of Fermat, who in the 17th century condensed the laws of geometrical optics (straight-

line propagation, refraction and reflection) in the well-known manner into a single minimum condition (§2).

From this point onwards the interest of the investigators is dominated by mechanics. With Maupertuis, the principle of least action was still an intuition lacking of precise mathematical motivation (§3). Prominent mathematicians, Euler and Lagrange, gave it its first strict theoretical foundation and translated it into a useful instrument capable of solving concrete problems of mechanics (§4). In the 19th century, the Lagrange equations, Hamilton's canonical equations, and his partial differential equation were not only excellently suited to practical application, but paved the way for research in other fields of physics (§§ 5, 6, 7). A short paragraph is then devoted to the laws of electrodynamics treated as variational principles (§8). It is the 19th century that gives rise to the tendency that in all fields of physical science the basic laws should be condensed into the variational principle which allows of their most concise formulation. This tendency is discussed in §9, which deals at some length with the ideas of Helmholtz, the most remarkable representative of this program. In §10 the indispensable part is pointed out which the principles of mechanics played in the development of the Bohr-Sommerfeld quantum theory. At this junction, in the first decades of the 20th century, investigations into the principles of mechanics began to flourish once more. §11 gives an account of the establishment of wave mechanics, of the birth of de Broglie's conception of material waves.

With this we arrive at modern physics, at Schrödinger's wave equation. Here the book ends. Apparently, the authors have refrained from following the variational principles in modern physics, however promising an enterprise that may be. By restricting themselves in this manner they have however secured for their book uniformity in structure and readability without requiring extensive knowledge. The thoughts unfolded in the work center in classical point mechanics. (The section on electrodynamics does not really fit in with the rest of the book, cut short as it is, it is not suited to discuss the decisive part variational principles play in the field theory. On the other hand, the problem of the significance of variational principles in natural philosophy is brought up at the end of the book, and discussed in detail (§12).

Differential equations, in which natural laws are written down, excellently express our concept of causality concerning natural phenomena. (Force is the cause of change in velocity.) On the other hand, the integral principles appear to afford support for the opinion of a tendency of motion to progress towards a given goal. (The mass point moves so that a given motion in nature should be achieved at minimum «expenditure of action». A ray of light selects from the outset the path which it is ultimately capable of travelling in the least possible time.) In this manner, the variational principles could be made to afford scientific support for the readmission of Plato's teleological conception, the conception contradicting determinism. This trend of the scientist — philosophers' is elaborated by the authors at some length, and the view is discussed in detail which, from the aspect of intrinsic meaning, attaches a higher value to the integral principles than to the mode of discussion based upon the differential equation. Recounting the history of this trend is then followed by its criticism. The authors point out that motion in nature is characterised by the vanishing of the variation, and not by the real minimum of a certain integral expression. The integral can be a maximum or, even without taking up an extreme value, stationary — and will still describe a motion in nature. All this refutes the conception which means to see in the variational principles an expression of «economical action» by nature.

Much more profound seem to be the thoughts developed by the distinguished theoretician of the 20th century, first of all by Planck. In their view, the chief value of the integral principles as against that of the differential equations, lies in the simplicity which is inherent in it. The fact that without exception all laws of physics can be formulated as integral principles clearly indicates that simplicity is a profound property of the laws of nature. (The book is dedicated to the memory of Max Planck). A standpoint to the contrary was occupied by the great critic Ernst Mach. In his view, it was the tendency to achieve economy in human thinking that gave rise to the variational principles, and so they may be characteristic of our mode of thought but not of nature itself. Although contesting Mach's positivism, the authors nevertheless sound a warning against overrating mathematical formulas. They suggest steering a middle course «between Scylla and Charybdis», but fail to give their suggestion simple formulation, merely conveying an impression that in both outlooks correct ideas mingle with exaggerated ones.

The little book of Yourgau and Mandelstam cannot be regarded as a manual, nor as a text-book. The physical material incorporated in it serves rather to recall than to extend knowledge as taught at the universities. On the other hand, in its consecutive sections it does render a picture of the rise and development of a part of the science of physics, of analytical mechanics. Following the history of the principles of mechanics for 2500 years, the authors make the reader acquainted with the momentous transformation through which our scientific conception of the world has passed. There are passages in the book giving perhaps the impression

that a simpler or more exact treatment should have been preferred. Also, with satisfaction would have been received at least an adumbration of the manner in which, in the hands of Hilbert, Noether, Einstein, Schrödinger, Infeld and others, the variational principles have been turned into the most essential tools for research into the modern field theory of space. Some may contest some of the authors' philosophical conclusions. But whoever is interested in the history of his science, in its epistemological bearings, and the influence it exerts on the formation of world outlook, is certain to find in this little book of Yourgrau and Mandelstam gratifying and stimulating reading.

G. Marx

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki felelős: Farkas Sándor

A kézirat beérkezett: 1955. VII. 1. — Terjedelem: $11\frac{3}{4}$ (A/5) ív, 27 ábra

Akadémiai nyomda, Gerlőczy-u. 2. — 36898/55 — Felelős vezető: ifj. Puskás Ferenc

ABSORPTION MEASUREMENTS WITH Co^{60} GAMMA RADIATION

By
L. KESZTHELYI

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, DEPARTMENT FOR ATOMIC PHYSICS, BUDAPEST

(Presented by I. Kovács. — Received : 3. V, 1955.)

The absorption of Co^{60} gamma radiation was measured in NaI, KBr, KCl, NaCl and naphthalene crystals. From the measured absorption the atomic cross section of absorption was determined for the elements I, Br, K, Cl, and Na. The measured and calculated values agree within the experimental errors.

1. Introduction

In recent years various organic and inorganic crystals have found a wide use in dosimetry [1—6]. Accurate absorption data, indispensable to the evaluation of dosimetric measurements, are so far only available for the scintillating NaI crystal [7, 8]. The present investigation has been undertaken with a view to measuring the absorption coefficient of Co^{60} gamma radiation in some organic and alkali-halide crystals. The measurements made have also produced data on the absorption coefficient of various elements (I, Br, K, Cl, Na) to which earlier investigations had not been extended [9, 10, 11].

2. Experimental arrangement

For absorption measurements the gamma radiation of Co^{60} was used. The nucleus Co^{60} or more precisely, Ni^{60} emits two gamma rays of equal intensity and nearly equal energy (1,1715 resp. 1,3316 Mev). The Co^{60} source was a solution of cobalt nitrate of 23,5 mC strength.

For the detector a scintillation counter with a NaI(Tl) crystal was used [8, 15]. The 931A electron multiplier at our disposal did not allow to measure the energy of the gamma quanta. In order to reduce the multiplier noise the scintillations produced in the crystal were received by two electron multipliers, their pulses amplified and discriminated, and then fed into a coincidence apparatus of $1,3 \pm 0,03 \mu\text{sec}$ resolution. The pulse output was registered by a scale of 1024 of $9 \mu\text{sec}$ resolution. The dead time correction for the highest counting rate used during the measurements (800 pulses/sec) was 0,7%. The background amounted to 10—12 pulses/sec.

Various absorbers were used, namely, artificial crystals of NaI(Tl), KBr, KCl, NaCl and naphthalene. These crystals were prepared from pro analysi chemicals, generally subjected to further purification. (The crystal of NaI(Tl)

contained approximately 0,5% Tl in weight, neglected in the evaluation of data.) The crystals were polished to uniform thickness, accurate within 0,01 mm, excepting the naphthalene, where the minimum differences in thickness amounted to 0,3 mm, i. e. less than 0,5%. Because of the smaller dimensions of our crystals, the transmission fraction of 1 : 3, the optimum for minimizing the error, could not be attained [16]. In the given circumstances, the measuring period was correspondingly lengthened.

Earlier experiences definitely stress the necessity of taking special care to avoid any gamma radiation scattered by Compton-effect reaching the detector from the absorber or the surroundings, for else absorption coefficients will invariably be below their true values.

Tarrant was the first to point out that by the use of adequate geometrical arrangement it is possible substantially to reduce the error caused by scattering from the absorber [12]. The same author has shown how to calculate the correction factor for a given geometry.

For the elimination of the radiation scattered from the surroundings essentially four arrangements have been tried in precision absorption measurements, viz. :

a) An entirely open arrangement. Source, absorber and detector are in the air, at a distance of more than 7 m from any solid object (ground, wall, etc.) to reduce the scattering from the environment [13]. The use of this arrangement generally precludes laboratory work, and the components of this equipment have to fulfil special requirements.

In the other three arrangements the gamma radiation is collimated.

b) The detector is surrounded by a thick lead shield except for a narrow channel for the gamma radiation to pass to the detector [11, 14]. The source is free; the gamma radiation scattered from the surroundings is absorbed by the lead shield.

c) The source is shielded by a thick layer of lead, allowing the radiation to pass through a narrow channel [7, 10]. The detector is free. In this arrangement the environment is unirradiated, which, in addition to being advantageous from the point of view of radiation protection, excludes scattering from it to the detector. On the other hand, it has the disadvantage that the scattered radiation and bremsstrahlung produced in the lead shield near to the source may alter the spectral composition of the original radiation. Experimenters who apply the arrangement b) do point out this problem, but make only qualitative statements. We are not aware of any publication dealing with the effect which the lead shield encasing the gamma-ray source exerts upon the spectrum of an initially monochromatic gamma radiation.

d) Source and detector are both shielded by a thick layer of lead [9]. This method embodies all the advantages but also the disadvantages of methods b) and c).

For reasons of expediency as well as radiation protection the arrangement c) was used in our investigations. Its schematic layout is presented in Fig. 1. The correction for scattering in the absorber does not exceed 0,13%.

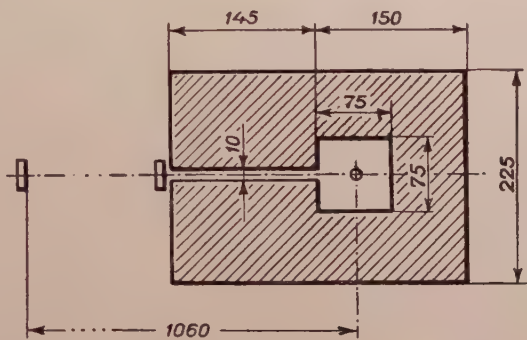


Fig. 1. Schematic layout of the equipment

Because of the first-rate importance attaching to a determination of the extent to which our results may have been influenced by the change in

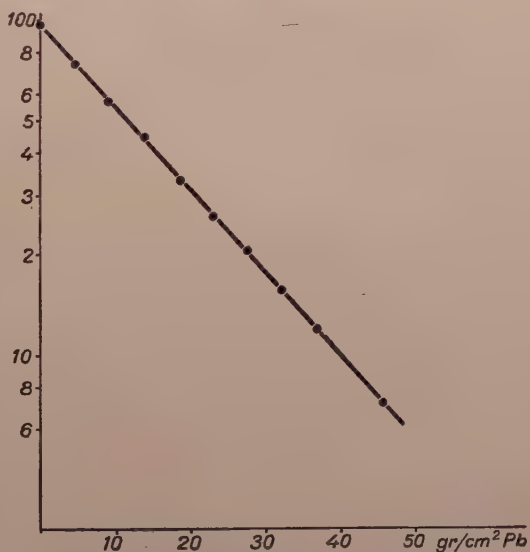


Fig. 2. Absorption of Co^{60} gamma rays in Pb

spectral composition mentioned under c), control measurements were performed by means of Pb absorbers, by measuring the intensity of Co^{60} gamma radiation in dependence on the Pb absorber thickness. It was found that the decrease in intensity was strictly exponential, i. e. linear in a semilogarithmic plot. The lack of any non-linearity indicated that the absorption coefficient for the two

Co^{60} gamma lines cannot be determined separately, and any possible deviation from monochromaticity cannot impair the results. The absorption coefficient calculated by the method of least squares was found to be $0,05738 \pm 0,00023 \text{ cm}^2/\text{g}$, which corresponds to a cross section of $(2,408 \pm 0,0096) \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2/\text{electron}$. This value agrees well with the slightly more accurate one of Wyard, $(2,4034 \pm 0,006) \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2/\text{electron}$, obtained with the geometry of *b*).

The difference between Wyard's and the present measurements is not only that of arrangement, but of detector as well. In case of two gamma lines of Co^{60} , the absorption coefficient measured depends on the counting efficiency (η_1 , resp. η_2) of the detector for radiations of 1,33, resp. 1,17 Mev. Denoting by μ the absorption coefficient for the composite radiation, by μ_1 and μ_2 those for monochromatic radiation, by d the thickness of the absorber, we have

$$\mu = \frac{\mu_1 \frac{\eta_1}{\eta_2} + \mu_2}{1 + \frac{\eta_1}{\eta_2}} - \frac{d}{8} (\mu_1 - \mu_2)^2. \quad (1)$$

In Wyard's investigation the value of η_1/η_2 is 1,14 (the efficiency of his detector being proportional to the incident gamma energy), in the present case it is 1,07 [8]. However, the absorption coefficient depends but slightly on η_1/η_2 . At the values of 1,14 and 1,07 the absorption coefficients differ from each other by approximately 0,1%. The absorber thickness was roughly the same in the two investigations (the maximum transmission being with Wyard 12, here 13).

The lead absorber was subjected to chemical analysis for purity. The only impurities found in measurable quantities were 0,025% of antimony and 0,013% of bismuth, which is quite negligible.

The agreement of our control measurements on lead absorbers with the results obtained on the use of arrangement *b*) appears to permit the statement that the effects mentioned under *c*) will not cause appreciable additional errors.

3. Results and discussion

The absorption coefficients as found for the different crystals are compiled in Table I, together with the theoretical values. These theoretical values were calculated in the following manner. First the atomic absorption cross section of the constituent atoms were determined separately for the two lines of Co^{60} . The cross section of the photoeffect was determined by interpolation of the curve given by Hulme et al. [17], that of the Compton effect by the Klein-Nishina formula [18], lastly that of pair formation by interpolation of the

tables of *Davisson* and *Evans* [9]. Other effects causing absorption did not need to be taken into consideration for the present degree of accuracy, in accordance with the investigation of *Wyrd*. Thereafter, the atomic cross

TABLE I
Absorption coefficients

Compound	Absorption coefficient cm^2/g	Theoretical value cm^2/g
NaI	0,05141 $\pm 0,00021$	0,05128
KBr	0,05216 $\pm 0,0002$	0,05207
KCl	0,05499 $\pm 0,00036$	0,05491
NaCl	0,05422 $\pm 0,00032$	0,05438
Naphtalene	0,0604 $\pm 0,00042$	0,0602

sections for the two-line radiation under our experimental conditions was obtained from equation (1). Equation (64) of reference [9] for not elementary absorbers results in the following formula after simple calculations

$$\mu_+ = \mu_{a1} N_{a1} + \mu_{a2} N_{a2} + \dots, \quad (2)$$

where μ_+ is the absorption coefficient of the compound expressed in cm^2/g , μ_{a1} , μ_{a2} , ... the absorption cross sections of the constituent atoms, N_{a1} , N_{a2} , ... the concentration of the atoms of any kind in each gram of absorbent.

The data obtained on the crystals make it possible to calculate the atomic absorption cross sections of elements I, Br, K, Cl, Na. As our measurements gave only 4 equations for the above 5 unknowns, the absorption cross section of Na was assumed to be known. Because in the case of Na photoeffect and pair formation give only appr. 0,15% of the *Compton*-cross section for Co^{60} gamma radiation, and since the *Klein—Nishina* formula describing the latter is universally accepted as accurate, this procedure does not involve further errors.

The atomic absorption coefficients obtained are presented in Table II together with their theoretical values.

Experimental measurements gave good agreement within the experimental error with the theoretically obtained values for absorption coefficients.

TABLE II
Atomic absorption cross sections

Element	Experimental	Theoretical
	$\sigma \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{atom}$	
J	$10,73 \pm 0,06$	10,67
Br	$6,687 \pm 0,067$	6,705
K	$3,615 \pm 0,055$	3,589
Cl	$3,191 \pm 0,031$	3,209
Na	2,073	2,073

Acknowledgements

Thanks are due to Prof. K. Simonyi for his constant interest and encouragement, to Prof. I. Tarján, Doc. S. Ujhelyi, and Ass. Prof. Gy. Turchányi for kindly supplying the synthetic crystals, to Prof. J. Plank for the chemical analysis of the lead absorber and to mechanic K. Kertész for the careful polishing of the crystals.

REFERENCES

1. I. Broser, H. Oeser and R. Warminsky, Z. Naturforschg., **7a**, 351, 1952.
2. G. M. Burgwald and L. Reiffel, Nucl., **11**, No. 3, 46, 1953.
3. W. W. Schultz and R. A. Dewes, Nucl., **11**, No. 5, 49, 1953.
4. R. T. Corr and G. J. Hine, Nucl., **11**, No. 11, 53, 1953.
5. C. E. Mandeville and H. O. Albrecht, Phys. Rev., **90**, 25, 1953.
6. M. Furst and H. Kallmann, Phys. Rev., **91**, 1356, 1953.
7. P. R. Howland, and W. E. Kreger, Phys. Rev., **95**, 407, 1954.
8. L. Keszthelyi, Dissertation submitted for the degree of Candidate of Physics, Budapest, 1954.
9. Ch. M. Davisson and R. D. Evans, Rev. Mod. Phys., **24**, 79, 1952.
10. S. A. Colgate, Phys. Rev., **87**, 592, 1952.
11. S. J. Wyard, Proc. Phys. Soc., A, **66**, 382, 1953.
12. G. T. B. Tarrant, Proc. Camb. Phil. Soc., **28**, 475, 1932.
13. C. L. Cowan, Phys. Rev., **74**, 1841, 1948.
14. S. Shimizu, T. Hanai and S. Okamoto, Phys. Rev., **85**, 290, 1952.
15. L. Keszthelyi, Magy. Fiz. Folyóirat (Hung. Phys. Rev. in Hungarian) **3**, 393, 1955.
16. M. E. Rose and M. M. Shapiro, Phys. Rev., **74**, 1863, 1948.
17. H. E. Hulme, J. McDugall, R. A. Buckingham and R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc., A, **149**, 131, 1935.
18. O. Klein and J. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.

ИЗМЕРЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60}

Л. КЕСТХЕЙИ

Резюме

В работе было измерено поглощение γ -лучей Co^{60} в кристаллах NaJ, KBr, KCl, NaCl, и нафталина. Из данных измерений вычислялись атомные эффективные сечения поглощения относительно элементов J, Br, K, Cl, и Na. Результаты измерений находятся в согласии с теоретическими значениями в пределах точности измерений.

MEASUREMENT OF THE MEAN LIFETIME OF μ -MESONS

By
D. KISS

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, DEPARTMENT FOR COSMIC RAYS, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 26. V. 1955.)

The mean lifetime (τ) of μ -mesons was determined in an iron absorber with a delayed coincidence method. As a result $\tau = 2,14 \pm 0,21 \mu \text{ sec}$ was obtained.

The μ -meson is an unstable particle disintegrating into one electron and presumably two neutrinos. The value of the mean lifetime of the μ -meson has been given by several authors; in the present article another measurement of the mean life is described.

I. Measuring method and arrangement

1. Principle of the experimental arrangement

The experimental arrangement consisting of counters and absorbers, as well as the block diagram of the electronic equipment are shown in Fig. 1a. Groups *A*, *B* and *C* of counters are connected in threefold coincidence, and counters *D* in anticoincidence. Inside each of the groups the counters are connected in parallel. A lead absorber (*Pb*) of 10 cm is placed between the coincidence counters in order to eliminate the soft component of cosmic radiation; thus in most cases threefold coincidences (*ABC*) indicate the arrival of μ -mesons. So as to slow down mesons an iron absorber (*Fe*) of $60 \times 8 \times 4$ cm is placed under the coincidence telescope. The number of μ -mesons stopped in the absorber is given by the number of anticoincidences (*ABC-D*), i. e. by the number of such events where the simultaneous discharge of counters *A*, *B* and *C* is not accompanied by a pulse of counters *D*. The mesons stopped in the absorber are either captured by one of the nuclei of the absorber or they suffer spontaneous disintegration. The electrons emitted in the decay process are indicated by counters *E*.

Thus an anticoincidence corresponds to the arrival of a meson, and the following discharge of the counters *E* to the appearance of the decay electron. By means of a four-channel time discriminator *TD* the time elapsing between the above two events was determined for each decay process. Channel I of the time discriminator serves for counting those cases where the time elapsing between the anticoincidence and the discharge of counters *E* is inside the interval from 1 to $17,5 \mu \text{sec}$. Channels II, III and IV record the times within the intervals

from 2 to 18,5, 3 to 19,5 and 4 to 20,5 μsec , respectively. From the number of disintegrations belonging to the different time intervals the value of the mean life τ characteristic of the decay process can be determined.

The operation of the time discriminator is based on the principle of delayed coincidences. The pulse of counters E is after suitable electronic shaping fed into each of the channels, which are double coincidence systems. This pulse is one of the input pulses. The other input pulse is provided by the anticoincidence pulse. The pulse of counters E is supplied simultaneously to the four double coincidence systems, the pulse of the anticoincidence, on the other hand, reaches each with a different artificial delay: the pulse being supplied to channels I, II, III and IV with the respective delays of 1, 2, 3 and 4 μsec relative to the moment of the actual occurrence of the event. The anticoincidence pulse is delayed with help of the delay line $DL2$. The duration of the pulse representing the event of anticoincidence is 16 μsec , and that of the (shaped) pulse corresponding to the discharge of counters E is 0,5 μsec , giving thus the time intervals mentioned above. Thus the resolving time of the time discriminator circuit is 16,5 μsec instead of 1 μsec generally used, because in case of such a long pulse time the variation of pulse time scarcely affects the value of τ and thus a more accurate measurement can be performed. Besides, a signal of long pulse time is technically easier to produce.

The delayed coincidences correspond for the most part to the disintegration of mesons. A delayed coincidence may, however, be indicated also in the case of a spontaneous delay arising in one of the counters, and further, delayed coincidences may occur by chance as well. The rate of spontaneous delays and of chance delayed coincidences contribute to the rate of the meson disintegrations counted, distorting thus the measuring results.

In order to reduce the troublesome effects caused by spontaneous delays the arrangement was, on the one hand, adjusted in such a way that none of the channels should record time intervals less than 1 μsec ; on the other hand during the second period of the measurements those counters E within the solid angle of the coincidence telescope (hatched circles in Fig. 1a) were disconnected. The consequences of the elimination of the bottom counters will be discussed in detail in Part IV/3b. A special series of measurements was carried out, which showed that in the above circumstances the spontaneous delays of Geiger-Müller counters do not influence our measuring results.

Concerning the chance delayed coincidences we formed the *difference* between the delayed coincidences registered by the different channels, thus eliminating the average value of the chance delayed coincidences in the expression defining the value of τ . The fluctuation around the average value may, of course, modify the measuring results, it is therefore desirable to reduce the rate of chance delayed coincidences representing the background. For this purpose the pulse time of the signal indicating the discharge of counters E was chosen

,5 μ sec. The rate of chance delayed coincidences can also be reduced by feeding into the time discriminator instead of the threefold coincidence pulse the anti-coincidence pulse, which is about the 20th part of the former pulse.

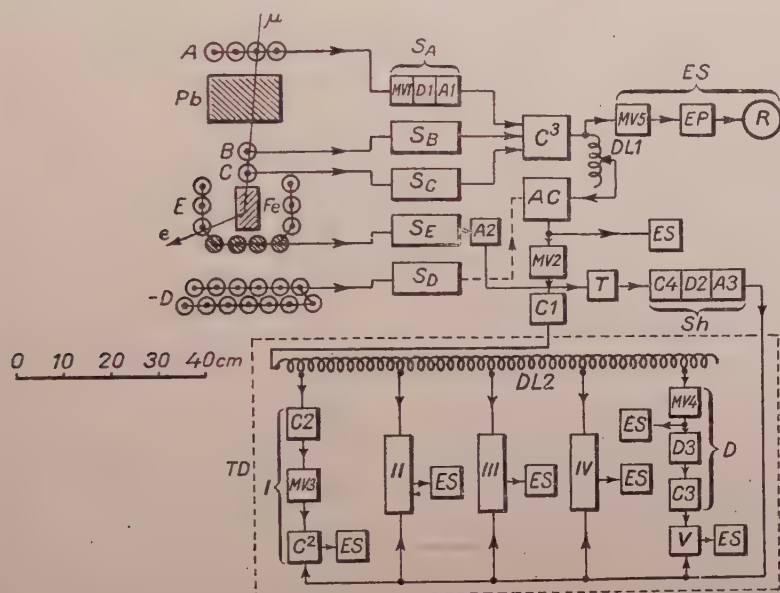


Fig. 1a. Front view of the arrangement consisting of G.³M.-counters and absorbers drawn to scale and block diagram of the electronic device

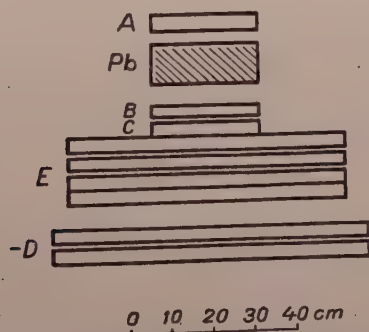


Fig. 1b. Side view to scale of the arrangement of G. M.-counters and absorbers

As a check of the apparatus the average number of the chance delayed coincidences per unit time was measured with a special stage D and V . The value obtained was found to be consistent with the value estimated on the basis of the resolving power of the time discriminator. The measurement was

performed in such way that the anticoincidence pulse was delayed with help of circuit *D* by about $0,01 \mu\text{sec}$; in case of a delay of such high value the circuit *V* can record only delayed events arising *by chance*.

2. Description of the measuring apparatus

a) Counters

In our measurements metal counters filled with argon-alcohol were used for their particulars and construction we refer to [1]. The voltage required for the operation of the counters was supplied by a voltage divider with individual switches corresponding to each of the counters.

Each of the switches may be adjusted in two ways: In its first position the operating voltage — which can be varied by steps — is fed to the corresponding counter; in case of the second adjustment, however, a voltage of 780 V insufficient for operating the counter is supplied. Thus the respective counter is put out of action, and at the same time interferences possibly arising in the voltage divider may be detected. In this way the conditions when checking the arrangement are more like those of the actual measurements.

Concerning the length of G. M.-counters we refer to Fig. 1b plotted to scale.

b) Shaping circuits

The pulse heights and wave forms of pulses given by the G. M.-counters are unified by the shaping circuits *S*. Moreover, the shaping circuits shorten the duration of G. M.-pulses as well, thus increasing the resolving power of the coincidence system. Further, they serve for quenching the counters. Each of the shaping circuits consists of a quenching monostable multivibrator *MVI*, a shortening differentiating circuit combined with an amplifier tube *DL1* and an amplifying stage *AL*. The latter stage serves for producing the suitable phase and for feeding the shielded cables.

c) Coincidence and anticoincidence system

The operation of the threefold coincidence system *C*³ and of the anticoincidence system *AC* is similar to that of the usual Rossi-circuit. The resolving time of the coincidence circuit is $2 \mu\text{sec}$. So as to ensure the entire overlapping of the coincidence pulse by that of the shaping circuit *S_D*, the coincidence pulse is delayed in the anticoincidence circuit by $0,6 \mu\text{sec}$ by means of delay line *DL1*, and at the same time the pulse of the shaping circuit *S_D* is lengthened to $5 \mu\text{sec}$. In this way, even in case of spontaneous delay of the counters the two pulses always overlap each other.

Time discriminator

The width and size of the anticoincidence pulse is standardized by means of the monostable multivibrator $MV2$; from this circuit the pulse is fed through the cathode follower $C1$ to the delay line $DL2$. The artificially delayed anticoincidence pulse is transformed by the channels of the time discriminator with help of cathode follower $C2$ and monostable multivibrator $MV3$ into a pulse of $16 \mu\text{sec}$ duration.

This pulse of $16 \mu\text{sec}$ is fed to one of the grids of the twofold coincidence systems C^2 (grid mixing). To the other grid a pulse of $0,5 \mu\text{sec}$ duration obtained by way of differentiation from the pulse of shaping circuit S_E is fed. As we have seen, the pulse of $16 \mu\text{sec}$ represents the event of anticoincidence indicating the arrival of a meson, and the pulse of $0,5 \mu\text{sec}$ response of counter E registering the emission of the decay electron. In this circuit the question is finally decided, whether or not the two pulses coincide.

The phase of the negative pulse of the shaping circuit S_E is reversed with help of amplifier $A2$ and fed to a cut-off thyatron tube T . The thyatron produces an extremely steep pulse, independent of the rise time of the triggering pulse. The duration of the pulse is shortened by the stage Sh to $0,5 \mu\text{sec}$. As has been mentioned, the aim of this shortening is the reduction of the rate of chance delayed coincidences, it is carried out by means of the differentiating circuit $D2$; $C4$ is a cathode follower and $A3$ an ordinary amplifier.

) Circuit for indication of accidental events

The circuit registering chance delayed coincidences consists of two parts: The first is the unit D which serves for delaying the anticoincidence pulse by $0,01 \text{ sec}$, the second is the channel V^* serving for the detection of delayed coincidences. The pulse of $0,01 \text{ sec}$ duration produced by the monostable multivibrator $MV4$ in system D is differentiated by circuit $D3$, the pulse corresponding to the trailing edge is amplified and passes through the cathode follower $C3$.

) Recording circuit

In our apparatus eight recording circuits operate registering the following events: Coincidences and anticoincidences, disintegrations between $1-17,5$, $2-18,5$, $3-19,5$, $4-20,5 \mu\text{sec}$, chance delayed coincidences and, as a check, the pulses of the monostable multivibrator $MV4$.

The recording circuits ES consist of the monostable multivibrator $MV5$, of the end-pentode EP and of the electromagnetic recorder R . A positive pulse of long duration is fed from the monostable multivibrator to the grid of the cut-off end-pentode; the resulting plate current operates the recorder.

* The channels I, II, III, IV and V are of the same construction.

g) Delay line

The lumped delay lines *DL2* and *Cl* (the latter used in the course of calibration) have a characteristic resistance of 200 ohms. The delay of the individual units of delay line *Cl* is 0,028 μsec .

h)

The low pulse rate of the apparatus and the resulting long measuring period necessarily increase the requirements concerning the filtering of the supply voltages (including the high voltage of counters), the shielding of the electronic units and the ground system.

II. Calibration

The determination of the mean life of μ -mesons is in our arrangement eventually reduced to measuring in each case the time elapsing between the appearance of a pulse representing the absorption of a meson and the emission of an electron. Since for the value of the mean life only the difference in time is of importance, our measurements are not influenced by such delays of constant character which act uniformly upon each channel of the time discriminator.

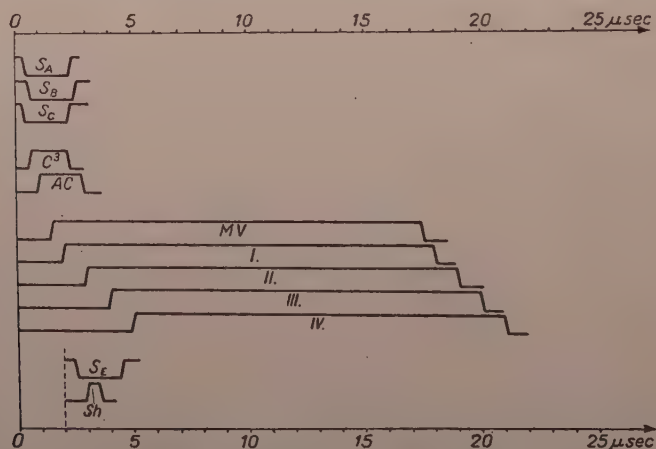


Fig. 2. Time distribution of pulses at the critical points of the arrangement

The distribution in time of the pulses appearing at the critical points of the apparatus is shown in Fig. 2. The delay values plotted in the Figure approximately correspond to the actual conditions. The point 0 represents the actual time of the stopping of the μ -meson, the dashed line in vertical direction gives the moment when the decay electron appears. The trapezoidal

ape of pulses is meant to express the finite character of the rise time. The distribution in time of pulses S_A , S_B , S_C and S_E indicated in the Figure is, of course, to be considered merely as an example. MV denotes the pulse appearing at point 0 of delay line $DL2$.

In a given circuit of the time discriminator a coincidence arises first when the trailing edge of the pulse of $0,5 \mu\text{sec}$ overlaps the leading edge of the pulse of $16 \mu\text{sec}$. This, however, does not result in a time shift as in the calibration of the apparatus the circumstances are the same and thus delays occurring in the course of measurements as well as when calibrating obviously need not be taken into account.

The calibration was performed in two steps. Firstly, the time values belonging to the different taps of a delay line Cl (specially constructed for the purpose of calibration) were determined. Accepting subsequently the line Cl as correct, as the second step the starting time for each channel of the time discriminator was determined with help of line Cl .

a) Calibration of delay line Cl

So as to calibrate the delay line Cl standing waves were produced in the line opened at both ends by means of a signal generator, and the positions of the nodes were determined with help of a high frequency vacuum-tube voltmeter. The distance d between two neighbouring nodes, in case of supplying a frequency ν , is given by

$$d = \frac{1}{2\nu}.$$

By making use of the positions of the nodes the delay values belonging to the respective taps were calculated. The procedure described was carried out for several frequencies and the delay values obtained were averaged.

In the course of calibrating the apparatus and in the actual measurement square pulses are applied to line Cl , for calibrating, however, the delay line Cl itself sine pulses were used. This discrepancy involves the possibility of systematic error, which was taken into account in the estimation of the systematic error of the measurement.

The frequency scale of the signal generator was calibrated through beating its frequencies with the waves of known frequencies of broadcasting stations with an error of $\pm 0,15\%$.

b) Calibration of the apparatus

In the following it is assumed that the delay values corresponding to the respective taps of delay line Cl used for the calibration are known. The

procedure chosen for calibrating the apparatus is sketched in Fig. 3. The triggering pulse of pulse generator PG is fed to the three coincidence shaping circuits directly, to the shaping circuit S_E , however, through the delay line Cl .^{*} If the

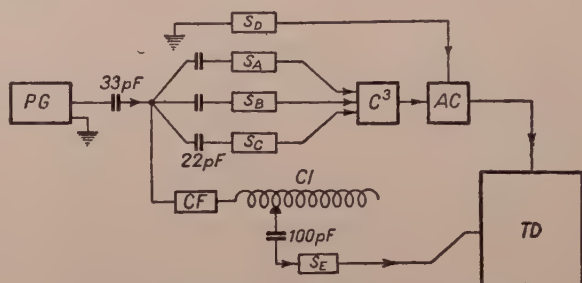


Fig. 3. Calibration with pulse generator

shaping circuit is triggered from the tap of $1 \mu\text{sec}$ of line Cl , the circuit I of the time discriminator necessarily indicates a delayed coincidence whenever an anticoincidence takes place. Similarly, triggering from the point of $2 \mu\text{sec}$ of line Cl circuits I and II, from the point of $3 \mu\text{sec}$ circuits I, II and III, and

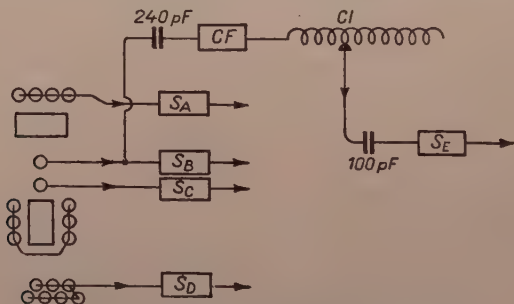


Fig. 4. Calibration with 3 G. M.-counters

from that of $4 \mu\text{sec}$ all the four circuits have to «count parallel» with the anticoincidence circuit, that is, they have to respond whenever an anticoincidence occurs.

We note that for the period of calibration, so as to accelerate its course, the anticoincidence circuit was disconnected and thus each of the threefold coincidences represents an anticoincidence at the same time.

This method allows speedy calibration and an unambiguous determination of the positions of the time discriminator channels on the line $DL2$. At the same time, however, the conditions of the actual measurement essentially differ

^{*} Cathode follower CF provides for matching of impedances.

from those existing in the course of calibration, in the latter case namely one pulse generator is used instead of single G. M.-counters. Therefore we also performed calibration under conditions nearer to the actual measuring conditions (see Fig. 4), though it is fairly reasonable to assume that the difference between triggering by a pulse generator and triggering by G. M.-counters equally affects each channel of the time discriminator and thus any possible difference is eliminated in the determination of time differences.

The coincidence shaping circuits are connected to the corresponding G. M.-counters in the same way as in case of the lifetime measurement. The shaping circuit S_E is triggered by the pulse of delay line Cl , which in turn is connected to some of the coincidence counters. By this method we checked the reliability of the calibration performed with help of the pulse generator. The advantage of the method of calibration with three G. M.-counters approaching the conditions of the actual measurements is decreased to a certain extent by the fact that calibration of this kind is rather lengthy, and it is difficult to determine the exact position of the channels on the line $DL2$. (This is due to the spontaneous delay of G. M.-counters connected in coincidence, or rather, to the statistical fluctuations of this delay.) Thus in practice the systematic calibration was usually carried out with help of a pulse generator.

III. Testing measurements

On account of the low pulse rate special care had to be taken to provide for an extensive check of the apparatus. In the following we summarize the most important measurements through which we ascertained the reliability of our measuring apparatus.

a) Before using the G. M.-counters we measured the dependence of their efficiencies upon the operating voltage; counters were rejected if they showed less than 99% efficiency in a region of 100 Volts.* Furthermore, a daily check was performed to establish whether or not the plateau of G. M.-counters was shortened and whether the operating voltage was in fact within the centre region of the plateau.

b) It was ascertained that each of the circuits actually counts all those coincidences which are supposed to be recorded in case of proper working of the arrangement. The check was carried out in such a way that in the arrangement of calibration with three G. M.-counters (Fig. 4) the shaping circuit S_E was connected to the point of 5 μ sec on the line Cl . In this case circuits I, II, III and IV have to count parallel with the anticoincidence circuit. Moreover, as the anticoincidence shaping circuit was disconnected for the time of calibration,

* Concerning the measurement of efficiency see [2].

the coincidence circuit has to count parallel with the anticoincidence circuit as well.

c) It was investigated with special care whether or not certain events which should not be recorded in case of proper operation, were not erroneously

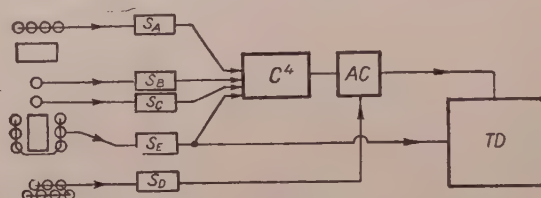


Fig. 5. Check by feeding the pulse of shaping circuit F_E both to the coincidence system and to the time discriminator

counted by the circuits. Thus for instance, if some coincidence counter is connected to a voltage lower than the operating voltage, neither of the relays supposed to count pulses. In case the counters E are put out of action, the

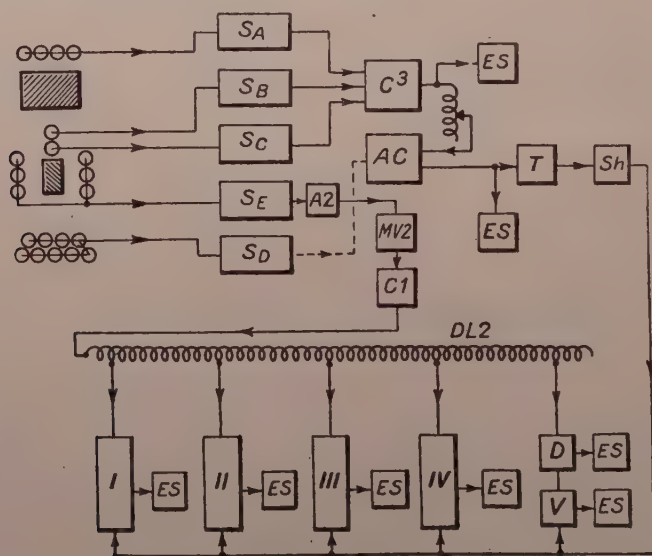


Fig. 6. Measurement of negative delay

channels of the time discriminator must not record delayed coincidences. If, in turn the input of shaping circuit S_D is coupled to the input of one of the coincidence shaping circuits, neither the anticoincidence circuits nor the channels of the time discriminator are allowed to count.

Besides high frequency noise pulses were artificially produced in the supply voltages and it was shown that the operation of the apparatus is not affected by such pulses.

We describe further another check of this type, represented by the block diagram in Fig. 5. The output of shaping circuit S_E is fed not only to circuit 42 and thus to the time discriminator, but at the same time it is fed as the fourth coincidence to the coincidence circuit as well, which is extended for this measurement into a fourfold coincidence system. The production of the coincidence pulse requires the simultaneous appearance of each of the input pulses contributing to the coincidence, and thus the input pulses must obviously precede the coincidence pulse. Accordingly, the pulse of $0,5 \mu\text{sec}$ in this circuit may not arise later than the coincidence pulse and thus the channels of the time discriminator must not register delayed coincidences.

d) An important check of the apparatus is provided by measurements giving information about the time relations in the apparatus. Such are the «0-delay measurement» and «negative delay measurement». In the former check, by using the method of calibration with three G. M.-counters, the shaping circuit S_E is connected to the 0 point of the calibration line Cl ; this time none of the channels of the time discriminator may record pulses. In the measurement of negative delay (Fig. 6), on the other hand, the pulse of the anticoincidence and that of the channel S_E are exchanged; in this case the channels of the time discriminator, apart from a few accidentals, must not record delayed coincidences.

We found that our arrangement answered all the requirements of the testing measurements described above.

In connection with the operation of the arrangement we note that the interruption of the mains voltage was indicated by a synchronous electric clock, and the results of measuring periods during which the clock stopped were rejected. We note further that by switching on and off resp. one or more electric lamps, the temperature of the metal box containing the frame for G. M.-counters was roughly regulated.

IV. Results and evaluation of measurements

1. Calculation of mean life τ

a) Experimental data

In a previous paper [3] the measuring apparatus and the initial phase of the measurements were described. The experimental data given in that paper added to those obtained since then are collected in Table I.* N_3 , N_{AC} , N_I , N_{II} , N_{III} , N_{IV} and N_{ch} denote coincidences, anticoincidences, disintegrations between 1—17,5, 2—18,5, 3—19,5, 4—20,5 μsec and chance delayed coincidences,

* The measurements were carried out at 410 m above sea level.

respectively. Beside each of the data the statistical errors $\sqrt{N_i}$ are also listed. In the second column of the Table the average values per hour are given.

TABLE I

	3 098,26 hours	Per hour
N_3	2 356 904 \pm 1 535	760,73 \pm 0,50
N_{AC}	111 637 \pm 334	36,03 \pm 0,11
N_I	2 209 \pm 47	0,713 \pm 0,015
N_{II}	1 365 \pm 37	0,4405 \pm 0,012
N_{III}	898 \pm 30	0,2898 \pm 0,0097
N_{IV}	564 \pm 23,7	0,1820 \pm 0,0076
N_{ch}	79 \pm 8,9	0,0255 \pm 0,0029

Before passing on to the discussion of calculating the value of mean life, we note the following:

Anticoincidence events represent 4,7% of coincidences, and the number of disintegrations in the interval from 1—17,5 μ sec is 1,91% of the number of stopped mesons. The fact that the rate of meson decays registered by the apparatus amounts to only such a low percentage of the rate of stopped mesons may be explained by the following reasons:

a) About half of stopped mesons (negative mesons) are captured by nuclei and thus emit no decay electron.

β) Circuit I of the arrangement records disintegrations only between 1 and 17,5 μ sec, and these amount to about 64% of the total number of disintegrations.

γ) On account of the geometry of counters E only part of the solid angle is made use of, i. e. not every one of the decay electrons traverses counters E .

δ) Decay electrons arising in the iron absorber can leave the absorber and discharge counters E — provided their energies exceed a certain minimum. The value of this minimum energy depends on the point of origin and the angle of emission of the decay electron.

ϵ) The combined efficiencies of counters E and of the quenching circuit coupled to them is less than 100 per cent and thus even decay electrons passing through counters E are not in each case indicated by them. This effect decreases the rate of delayed coincidences registered. At the same time the efficiency of the counters D (and of the quenching circuit connected to them) being under 100 per cent increases the rate of anticoincidences. These two effects, however, are insignificant in comparison with the reasons listed above, since the efficiency of the combination of G. M.-counters and quenching circuits used in the apparatus, as already stated, higher than 99%.

1) The character of the disintegration

In Fig. 7 $\ln N_i$ as function of the t_i 's is shown as a first evaluation of the experimental data listed in Table I. Index i may have the values I, II, III and IV according to the respective channels of the time discriminator. The experimental points lie on a straight line indicating the exponential character of meson decay:

$$N_i = N_0 e^{-t_i/\tau}.$$

Strictly speaking, this relation holds only in the case if N_i represents the number of disintegrated mesons ranging from time t_i to infinite. In practice the different circuits of the apparatus register disintegrations in the range from t_i to $t_i + 16,5$ sec only; this number, however, differs from N_i by less than 0,08%.

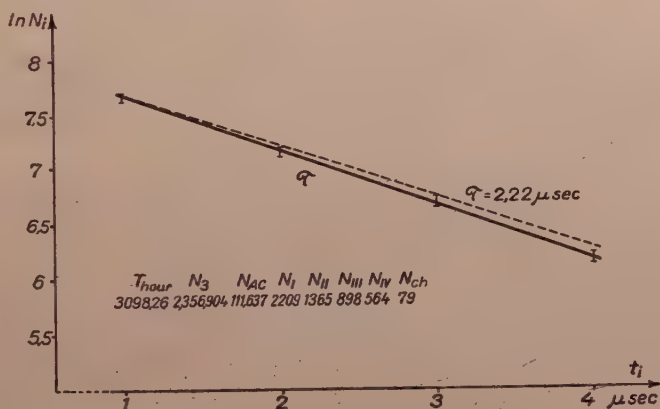


Fig. 7. Decay line obtained in the course of lifetime measurements. N_i is the number of mesons disintegrating after t_i . The dashed line represents the value $2,22 \mu \text{ sec}$ (Bell and Hincks).

For the sake of comparison in Fig. 7 the decay line corresponding to the value $2,22 \pm 0,02 \mu \text{ sec}$ measured by Bell and Hincks (1951) is also represented by a dashed line. The difference between the two straight lines cannot be considered as significant.

2) Quantitative calculation of the value of τ

The value of mean life can be calculated quantitatively in the following way. We form the differences n_i of the delayed coincidence events N_i since these differences are statistically independent, in contrast with the delayed coincidences themselves. Thus the average value of chance delayed coincidences recorded by the channels is eliminated as the average number of delayed coincidences arising in the different channels is identical, the resolving power of

each of the circuits being of the same value. Therefore a special correction for accidental events was not required in the course of the quantitative computation. (It was necessary, however, to correct for the experimental points on the decay line shown in Fig. 7, as these points do not correspond to differences.)

Considering that accurate measuring of the total number of disintegrations N_0 is not feasible with our arrangement (the rate of anticoincidences, as shown on p.286 not being equal to the number of total disintegrations) it is reasonable so as to eliminate N_0 to form the ratios of differences n_i . Accordingly, the following function can be given for τ :

$$\varphi_i^1(\tau) \equiv \left\langle \frac{N_i - N_{i+1}}{N_{i+1} - N_{i+2}} \right\rangle \equiv \left\langle \frac{n_i}{n_{i+1}} \right\rangle \equiv \langle T_i \rangle = e^{\frac{\Delta t}{\tau}}. *$$

For the sake of simplicity we denoted the ratio of pulse rate differences by T_i . Δt on the other hand, is the difference between the starting times of the respective time discriminator channels, in our case 1 μsec .

It is reasonable to use the weighted average of the terms belonging to the two possible values of i , namely

$$\varphi(\tau) \equiv \left\langle \frac{g_I T_I + g_{II} T_{II}}{g_I + g_{II}} \right\rangle = e^{\frac{\Delta t}{\tau}}.$$

The g_i 's mean the statistical weight of the respective terms. In this formula the last experimental point N_{IV} as the subtrahend of the last difference in the series was but once made use of, while N_I , N_{II} and N_{III} figure in two differences each, as minuend and subtrahend resp. This, however, does not present any difficulty, N_{IV} itself representing the least pulse rate and thus the highest statistical error.

It is reasonable to choose for statistical weight the reciprocal of the mean square deviation of the expressions T_i ; thus

$$g_i = \left(\frac{1}{dT_i} \right)^2.$$

Assuming a Poisson distribution ($dn_i = \sqrt{n_i}$), we get

$$g_i = \frac{n_{i+1}^3}{n_i(n_i + n_{i+1})}.$$

* $\langle \rangle$ denotes the expected value.

From the expression $\varphi(\tau)$ τ is given by

$$\tau = \frac{1}{\ln \varphi(\tau)}.$$

With help of the above method of evaluation we obtained from our measuring results

$$2,14 \text{ } \mu\text{sec}$$

for the mean life of μ -mesons.

2. The error in the value of mean life

a) Statistical error

The standard deviation $d\tau$ of τ resulting from the statistical character of meson decay can be obtained by the method using differentiating generally used in calculation of errors. Thus

$$|d\tau| = \frac{1}{\ln^2 \varphi(\tau)} \frac{1}{\varphi(\tau)} d\varphi(\tau),$$

where

$$[d\varphi(\tau)]^2 = \sum_i \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T_i} \right)^2 (dT_i)^2 \sim \frac{1}{\sum_i g_i}.$$

In deriving the latter formula we assumed that in first approximation g_i is independent of T_i . After carrying out the numerical calculation 0,21 μsec was obtained for the standard deviation of the measured value of mean life.

b) Systematic error

We tried to overestimate roughly the probable value of the systematic error of the measuring apparatus, that is, the error not resulting from the statistical character of meson decay. The systematic error results from the fact that on the one hand the time difference Δt between the starting points of the different channels in the time discriminator is not known exactly, on the other hand that the efficiencies of the circuits registering delayed coincidences differ slightly. The former error consists of two factors: Firstly, the time values corresponding to the different taps of the calibrating delay line Cl are not known exactly; secondly, even if the time values on line Cl are accepted as

exact, it can be ascertained only with a certain inaccuracy, whether or not the respective channel of the time discriminator starts recording disintegrations at the moment established. As a result of a rough estimation (by summing the absolute values of each of the errors) it may be suggested that the systematic error of the measurement was less than $0,11 \mu\text{sec}$.

3. Additional measurements

a) A special series of measurement was carried out with respect to the delay of the combination of G. M.-counters and quenching circuits. The results obtained were discussed in a previous paper [4].

b) Measurements were performed with the side counters E only registering the decay particles and further, other measurements in which, on the contrary, merely the bottom counters E (see hatched circles in Fig. 1) were operated. As the decay line in Fig. 8 shows,* in case the bottom counters E alone are

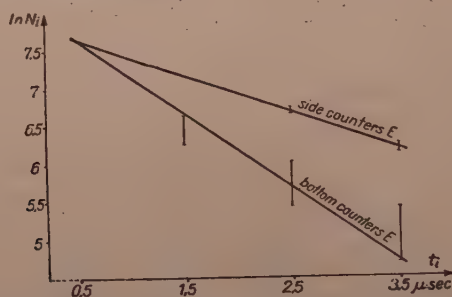


Fig. 8. Decay lines for measurements with side counters and with bottom counters, respectively.

working, the value of τ is significantly lower than in the case when only the side counters are being operated.

The increase in the rate of spontaneous delays of G. M. counters gives a qualitative interpretation in the former case, these delays contribute to the number of actual disintegrations, increasing thus the first experimental point.

The increase in the rate of spontaneous delay may be explained by the following assumption. One of the bottom counters E is discharged by some meson, while at the same time the counters D give no response. (This can be due to the fact that the efficiency of the counters D is under 100% or, that the meson concerned disintegrates in the iron frame on top of counters D , in the lower wall of counters E or in the upper wall of counters D). Thus

* For this measurement the time base was shifted by $0,5 \mu\text{sec}$ in the direction of smaller delays in order to make the effect of spontaneous delay of G. M.-counters more distinct.

anticoincidence arises, produced, however, not by the decay electron, but by the meson itself. The pulse of the counters E can be delayed as compared to the anticoincidence pulse in consequence of the spontaneous delay of the counters E and thus the event may be recorded erroneously as a delayed coincidence, that is, as a meson decay. A spontaneous delay may, of course, arise as well in the case if the side counters E are used; this delay, however, can only by chance coincide with the appearance of the anticoincidence pulse. If the bottom counters E (that is, counters within the solid angle of the telescope) are used for recording decay particles, these spontaneous delays arise in a critical moment; they are namely in close correlation with anticoincidence events, falling thus within the time of sensitivity of the time discriminator.

According to the conclusions drawn from the above additional measurement, the side counters E were exclusively operated in the course of mean life measurements. The data listed in Table I refer to such an experimental arrangement. Since the spontaneous delay of counters E , as stated above, may only be connected accidentally with the anticoincidence event, spontaneous delays can be disregarded in the first approximation of determining the starting time of channel I of the time discriminator. (On the other hand, as is known from the literature, the value of τ is, apart from the choice of the starting time of channel I, not affected by spontaneous delays and their fluctuation.) It should be noted, however, that strictly speaking the above statement is only valid if showers, knock-on electrons produced by mesons and the scattering of mesons are not being considered. In the latter cases it may namely occur that some side counter is discharged simultaneously with the coincidence counters, and at the same time no response of the counters D is obtained. The spontaneous delay of the counters E in such cases may erroneously be recorded as a delayed coincidence.

We mention here that in the first period of the lifetime measurements a lead absorber of 1.5 cm thickness was placed over the counters D in order to prevent decay particles from discharging some counter D , thus disconnecting the apparatus just in the case of a meson decay. Afterwards, when bottom counters were not being operated, the lead absorber became superfluous since decay electrons falling within the solid angle of counters E cannot traverse counters D at the same time, and thus such particles, independently of the discharge of counters D , are eliminated from the point of view of recording. On the other hand, it is obviously reasonable that the disintegration of mesons should always take place in one and the same material (in this case iron). Thus in the later period of the measurements the lead absorber was removed.

Finally, lifetime measurements were also made with no absorber. In this case the disintegration of mesons can only take place in the frame and in the walls of G. M.-counters, respectively. The straight line obtained for the decay is given in Fig. 9. As can be expected, the value of lifetime measured in this way is, within the statistical error, in agreement with the value 2.14 μ sec obtained

in the presence of an iron absorber. If no absorber is used, the number of disintegrations per unit time is, of course, much lower than in case an absorber is employed.

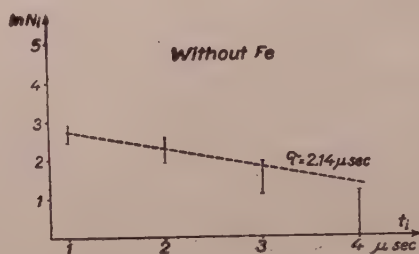


Fig. 9. Decay line without absorber Fe

V. Comparison of our results with other measurements

In Table II the results of measurements obtained by several authors are listed. In those measurements the determination of the mean lifetime of μ -mesons was carried out with a direct method. Z indicates the atomic number of the absorber used.

The errors given in the Table represent only those of statistical character. We note that the values of τ presented refer to different experimental conditions. For instance, some of the measurements were made with the natural mixture of positive and negative mesons to be found in cosmic radiation, in other experiments mesons of different sign were separated with help of magnets; some of the authors employed artificially produced π -mesons, etc.

The measurements described in the present paper were performed in order to determine the mean lifetime of μ -mesons in cosmic radiation, in the case of $Z = 26$. As a result of the measurement

$$\tau = 2,14 \pm 0,21 \mu\text{sec}$$

was obtained. This result is in good agreement with the results of the measurements listed in Table II. In order to reduce the statistical error, further measurements are being carried out.

I wish to express my thanks to Prof. L. Jánossy and to E. Fenyves for valuable suggestions in designing the apparatus and in evaluating the results. Thanks are due to P. Varga for his contribution to the working out of the time discriminator, to A. Zártos and J. Szivek for assistance in adjusting and running the apparatus. The G. M.-counters were manufactured by the G. M.-group of our Department, and the frame was constructed in our Mechanical Workshop;

TABLE II

Author	τ in μsec	Z	Published in
Rossi-Nereson	$2,3 \pm 0,2$	82	Phys. Rev., 62 , 417, 1942
Nereson-Rossi	$2,15 \pm 0,07$	26, 29, 82	« « 64 , 199, 1943
Chaminade-Fréon-Maze	$2,2 \pm 0,2$	26	Comptes Rendus, 218 , 402, 1944
Conversi-Piccioni	$2,33 \pm 0,15$	26	Phys. Rev., 70 , 859, 1946
W. K. Ticho	$2,11 \pm 0,10$	8—16	« « 74 , 1337, 1948
Boothies-Street	$1,9 \pm 0,3$	17, 49	« « 76 , 1100, 1949
Cartman-Harrison-Reynolds	$2,2 \pm 0,2$	82	Unpublished, 1949
Alvarez-Longacre-Ogren-Thomas	$2,09 \pm 0,03$	6	Phys. Rev., 77 , 752, 1950
Steinberger-Bishop	$2,10 \pm 0,10$	6	« « 78 , 493, 1950
Bell-Hincks	$2,22 \pm 0,02$	26	« « 84 , 1243, 1951
E. Valley	$2,06 \pm 0,08$	13	Unpublished, 1951
Quaranta-Pancini	$2,22 \pm 0,06$	6	N. Cim., 9 , 959, 1952
Morewitz-Shamos	$2,09 \pm 0,05$	16	Phys. Rev., 92 , 134, 1953
I. S. Hans	$2,26 \pm 0,27$	82	Ind. J. Phys., 37 , 93, 1954
	$2,18 \pm 0,07$	6	
A. G. Tenner	$2,25 \pm 0,22$	82	Physica, 20 , 24, 1954
	$2,07 \pm 0,13$	16	
	$2,26 \pm 0,16$	13	
Biswas-Sinha	$2,23 \pm 0,09$	82	Phys. Rev., 94 , 1400, 1954
	$2,15 \pm 0,14$	16	
	$2,35 \pm 0,11$	13	
	$2,15 \pm 0,09$	6	
Fafarman-Shamos	$2,13 \pm 0,07$	6	Phys. Rev., 96 , 1097, 1954

some of the electronic units were provided by the Electronics Group of our Department. I am also indebted to the Hungarian Radio and to the Radio Technical Works for making available the data of frequencies of various broadcasting stations.

REFERENCES

1. A. Somogyi, KFKI Közlemények (Communications of the Central Research Institute for Physics, Budapest), **2**, 38, 1954.
2. L. Jánossy and D. Kiss, Acta Phys. Hung. **4**, 173, 1954.
3. D. Kiss, KFKI Közlemények (Comm. Centr. Res. Inst. Phys., Budapest), **2**, 45, 1954.
4. D. Kiss and J. Szivek, KFKI Közlemények (Comm. Centr. Res. Inst. Phys., Budapest), **2**, 597, 1954.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ μ -МЕЗОНОВ

Д. КИШШ

Резюме

Автором было определено среднее время жизни положительных μ -мезонов, которое оказалось $2,14 \pm 0,21$ мсек. Мезоны, остановившиеся в железном фильтре, выделялись из космических лучей с помощью схемы антисовпадений. Промежуток времени между антисовпадениями и сигналами, вызванными электронами распада, измерялся методом запаздывающих совпадений. Оказалось, что при выключении счетчиков, находящихся в телесном угле телескопа и регистрирующих электроны распада, число ложных запаздывающих совпадений уменьшается.

OPTICS OF POWDER MATERIALS

By

Z. BODÓ and I. HANGOS

RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

(Presented by Z. Gyulai. — Received 1. VI. 1955.)

A calculation for the intensity variation of light emitted by fluorescent powder layers of definite thickness is described. The absorption of the exciting light and the emission of the fluorescent light is calculated by the planparallel plate approximation, the actual coating being also taken into account. The experiment is in good agreement with the results of the calculation.

Introduction

In a previous paper [1] we described the calculation of the reflection of light by an infinitely thick powder layer. In our calculations the reflected light has been established as a function of the coefficient of absorption and of the particle size. It was found that the calculations sufficiently agreed with the experimental results. Though the measurements were carried out on a powder layer of practically infinite thickness, there exists a possibility for extending the investigation on layers of definite thickness.

For a definite thickness, however, new complications arise. It was found, for instance, that the thickness of a gravity-settled coating is never uniform but scatters statistically around a medium value. We can never succeed, for instance, in preparing coatings covering the basis with a single powder layer only. Settling a too small quantity of material, there will always be uncovered areas; increasing the quantity of material to be settled, some manifold covered areas build up before uncovered ones completely disappear. This is why we have to extend our investigations to the laws governing the settling of the powder. The covering of a plane with powder was the subject of another detailed discussion [2].

Summarizing the results of the two previous investigations we examined the absorption of the ultraviolet exciting light and the exit of the excited visible light out of the layer. Our examinations have been performed theoretically and experimentally on apatite activated by manganese and antimony (the investigations published in [1] and [2] referred also to this powder). The present paper illustrates the optical phenomena caused by the powder-structure of luminescent materials.

Theoretical calculations

In our calculations we made use of the previously employed approach in which the individual particles were assumed to be small prisms and the layer built up of them might be considered as plane-parallel sheets (see Figs. 1 and 2). This approach is, of course, an idealization of reality, but we have to make this allowance in order to approximate the problem in some way. This kind of approach, moreover, must give a convenient qualitative picture of the optical phenomena taking place. As for the layers of infinite thickness the quantitative

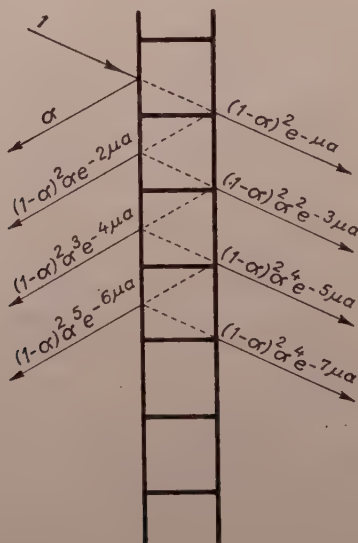


Fig. 1

agreement has proved to be satisfactory, so we may expect at least an agreement of magnitudes here too.

First of all let us examine in case of a manifold powder layer substituted by plane-parallel sheets, how the light falling on such a layer is absorbed and what the total amount of absorbed light is in each layer in case of different numbers of layers.

In the following calculations a unit value of incident light is supposed. The numerical values obtained represent the ratios of the incident light.

The light reflected from a single layer is given (see [1] and Fig. 1) as

$$\gamma_1 = \frac{\alpha(1 + e^{-2\mu a} - 2\alpha e^{-2\mu a})}{1 - \alpha^2 e^{-2\mu a}} \quad (1)$$

be placed behind this layer. According to Fig. 3 the total amount of light in $n + 1$ layers is given by

$$\begin{aligned}
 & 1 + \beta_{n+1}\gamma_m + \beta_{n+1}\gamma_m^2\gamma_{n+1} + \beta_{n+1}\gamma_m^3\gamma_{n+1}^2 + \dots - \\
 & - \gamma_{n+1} - \beta_{n+1}^2\gamma_m - \beta_{n+1}^2\gamma_m^2\gamma_{n+1} - \beta_{n+1}^2\gamma_m^3\gamma_{n+1}^2 - \dots - \\
 & - \beta_{n+1} - \beta_{n+1}\gamma_m\gamma_{n+1} - \beta_{n+1}\gamma_m^2\gamma_{n+1}^2 - \dots = \\
 & = (1 - \gamma_{n+1} - \beta_{n+1}) \left(1 + \frac{\gamma_m\beta_{n+1}}{1 - \gamma_m\gamma_{n+1}} \right). \quad (5)
 \end{aligned}$$

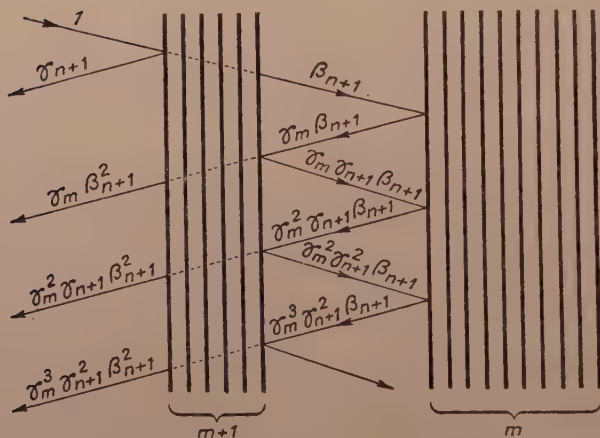


Fig. 3

Using formula (5) we obtained the absorption of a layer having in front of n and behind m layers, i. e. the amount of light absorbed in the $n + 1$ layer, the total number of layers being $n + 1 + m$ as

$$\begin{aligned}
 A_{n,m} = & (1 - \gamma_{n+1} - \beta_{n+1}) \left(1 + \frac{\gamma_m\beta_{n+1}}{1 - \gamma_m\gamma_{n+1}} \right) - \\
 & - (1 - \gamma_n - \beta_n) \left(1 + \frac{\gamma_{m+1}\beta_n}{1 - \gamma_{m+1}\gamma_n} \right). \quad (6)
 \end{aligned}$$

Tables I and II represent the quantity of light absorbed in the individual layers, calculated by means of formula (6). These Tables show the results of calculations for layers of different thicknesses. Table I gives the results obtained when $\alpha = 0,1$; $\alpha = 16,7 \mu$ and $\mu = 300/\text{cm}$; Table II when $\alpha = 0,1$; $\alpha = 4 \mu$ and $\mu = 300/\text{cm}$. The light respectively reflected, transmitted and absorbed by the different layers is given for the amount of incident light

1,00 units, if the total number of layers varies from 1 to 18. The Table illustrates how the penetration of light into the inner part of the powder is hindered, how the reflected light increases (in case of same thickness of the layers) and how the absorbed and transmitted light decreases with the increase of particle size. The same is illustrated in Fig. 4 too.

Hereupon the escape of the visible light produced in the inner part of the different layers was calculated. Since with our experimental material the

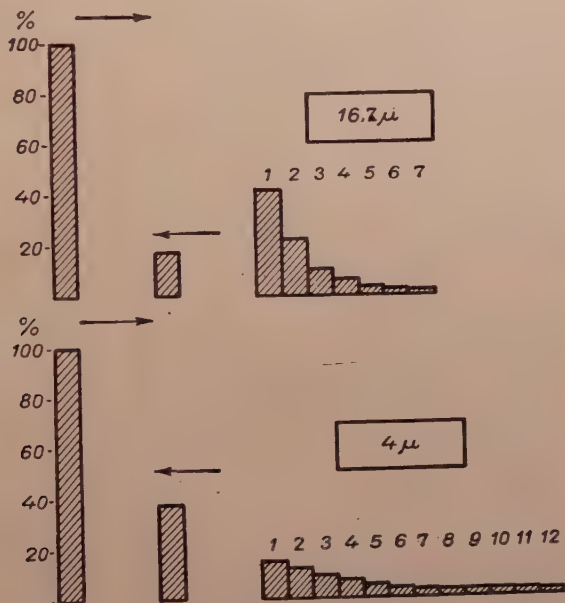


Fig. 4

coefficient of absorption μ proved to be very small, the calculations were performed for the case $\mu = 0$. In such cases the light produced in the inner part of the material can always escape entirely out of the material and the different powder layers determine the proportion of light escaping in the forward, resp. backward direction.

Let us examine again the $n + 1$ layers in the inner part of the material when m layers are placed behind it. The experimental conditions are given in Fig. 5. The direction of incident light is from left to right. In the following description the words forward light and backward light refer to the light directed to the left, resp. right side. The visible light produced in the layer $n + 1$ should be of unit quantity, thus the obtained values correspond to ratios. Half of the produced light should be directed forward and the other half backward. According

to Fig. 5 the ratio of forward light may be calculated in the following way

$$I_{e1} = \frac{1}{2} \beta_n + \frac{1}{2} \beta_n \gamma_n \gamma_{m+1} + \frac{1}{2} \beta_n \gamma_n^2 \gamma_{m+1}^2 + \dots = \frac{\beta_n}{2(1 - \gamma_n \gamma_{m+1})}. \quad (7)$$

Considering now $\mu = 0$ and using expressions (1) and (2) we obtain

$$\gamma_1 = \frac{2a}{1+a}, \quad \beta_1 = \frac{1-a}{1+a}. \quad (8)$$

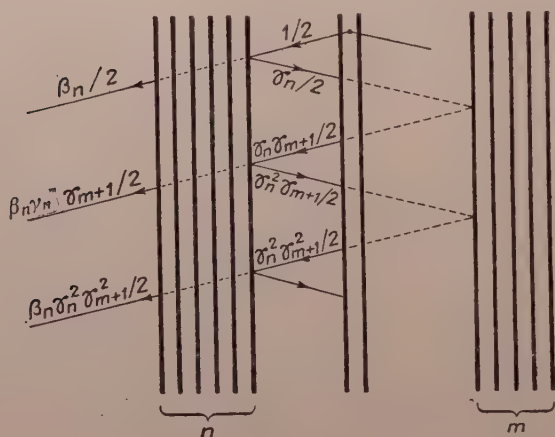


Fig. 5

Applying the recursion given by (3) and (4) we obtain :

$$\gamma_2 = \frac{2\gamma_1}{1+\gamma_1}, \quad \beta_2 = \frac{\beta_1}{1+\gamma_1} = \frac{1-\gamma_1}{1+\gamma_1}, \quad (9)$$

$$\gamma_3 = \frac{3\gamma_1}{1+2\gamma_1}, \quad \beta_3 = \frac{\beta_1}{1+2\gamma_1} = \frac{1-\gamma_1}{1+2\gamma_1} \quad (10)$$

and so finally

$$\gamma_n = \frac{n\gamma_1}{1+(n-1)\gamma_1}, \quad \beta_n = \frac{1-\gamma_1}{1+(n-1)\gamma_1}. \quad (11)$$

Considering formulas(11) and (7) the light escaping on the left side of the layer (the ratio of forward light escaping in the forward direction) may be expressed as

$$I_{e1} = \frac{1}{2} \frac{1+m\gamma_1}{1+(n+m)\gamma_1}, \quad (12)$$

whereas the light emerging backward is

$$I_{h1} = \frac{1}{2} \frac{n \gamma_1}{1 + (n + m) \gamma_1} \quad (13)$$

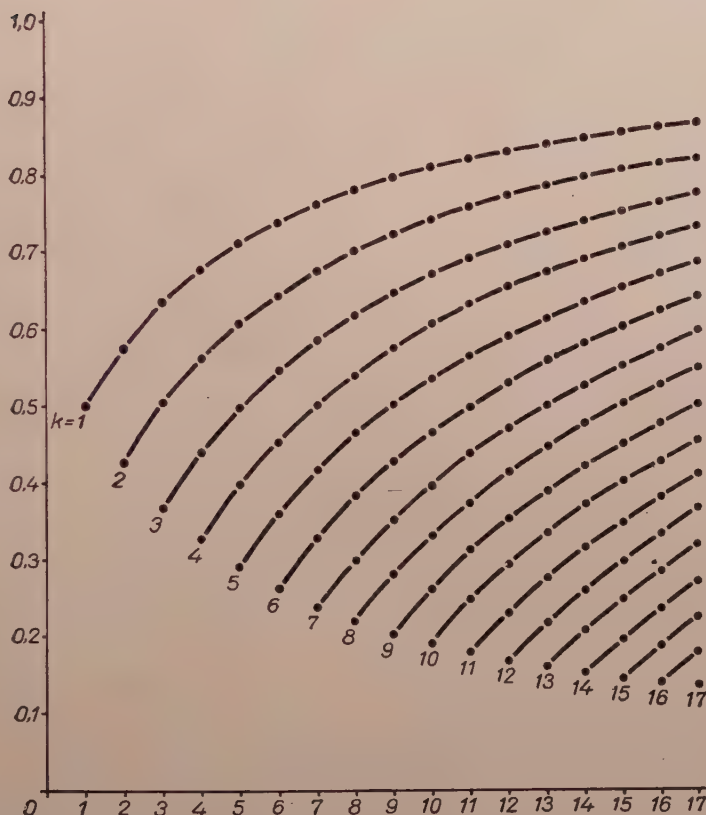


Fig.

Similarly the ratio of backward light emerging in the forward direction is given by

$$I_{e2} = \frac{1}{2} \frac{m \gamma_1}{1 + (n + m) \gamma_1} \quad (14)$$

and the light emerging in the backward direction by

$$I_{h2} = \frac{1}{2} \frac{1 + n \gamma_1}{1 + (n + m) \gamma_1} \quad (15)$$

Hence the ratio of light produced in layer $n + 1$ escaping in the forward direction is given by

$$I_e = I_{e1} + I_{e2} = \frac{1}{2} \frac{1 + 2m\gamma_1}{1 + (n+m)\gamma_1} \quad (1)$$

and the ratio of light of backward direction by

$$I_h = 1 - I_e = I_{h1} + I_{h2} = \frac{1}{2} \frac{1 + 2n\gamma_1}{1 + (n+m)\gamma_1} \quad (1)$$

With formulas (16) and (17) the percentages of the visible light produced in the different layers emerging in the forward, resp. backward directions were calculated for $\alpha = 0, 1$. The results obtained in the forward direction are represented for 1, 2, . . . , 18 layers in Fig. 6 and in Table III.

Tables I and II represent for two different particle sizes the percentages of ultraviolet radiation absorbed in the individual layers for different numbers of layers. The absorbed ultraviolet radiation will be proportional to the visible light produced. Multiplying the values of Tables I and II by the corresponding ones of Table III the contribution of each layer to the light directed forward resp. backward can be calculated (Tables IV and V). The obtained data represent merely relative values where the quantity of visible light which would be produced if the incident ultraviolet emission is entirely absorbed, corresponds to 1,0.

Experimental results

To check the calculations the following experiment was carried out. Two halophosphate phosphors of different particle size activated by manganese and antimony were settled in different quantities on plane glass plates. The samples used were taken from the experimental series described in our paper [2]. As it was described the average particle size of the first series was $14,3 \mu \times 26,5 \mu \times 26,5 \mu$ and of the second one $2,33 \mu \times 4,32 \mu \times 4,32 \mu$. The glass plates settled with powders were illuminated by ultraviolet radiation of the same intensity; then the brightness of the powder layers was measured on the excited side as well as on the other.

The results of the measurements are represented in Fig. 7 and 8 by dots. The values calculated theoretically are plotted in the same figures by solid lines.

The theoretical calculation was carried out in the following way. For a given particle size and settled quantity we calculated in the way illustrated in paper [2] the proportions of the surface covered with one layer, two layers

and so on. The amounts of light emitted by the singly, doubly etc. covered plates were taken from Tables IV and V. In the calculations the glass plate

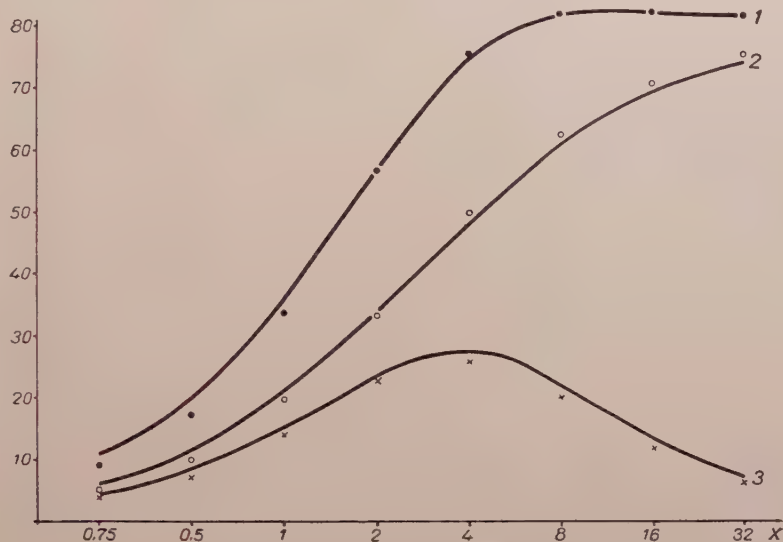


Fig. 7

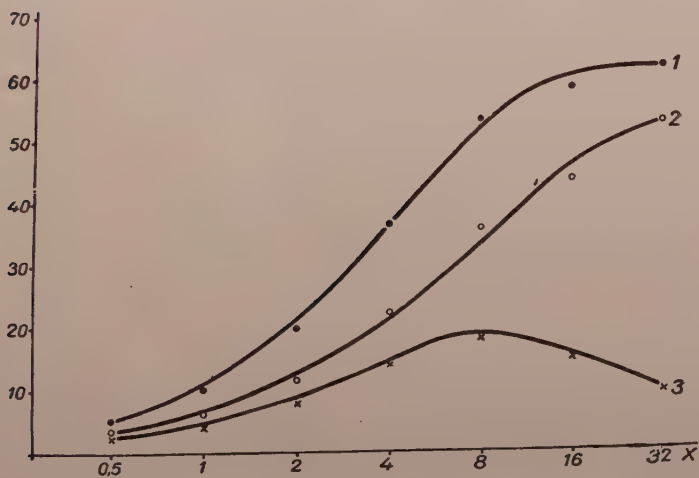


Fig. 8

under such a powder layer was considered in respect of reflection and absorption as an individual layer, though non-emittous; thus when summarizing the emissions, the light produced by this layer was not taken into account. Summarizing the various light components, the continuous curve was obtained.

As has been mentioned Tables IV and V were calculated with $a = 16,7$ resp. $a = 4 \mu$. The reason for it was provided by the measurement of ultraviolet reflection of an infinitely thick layer. In the way described in our paper [1] we found for the given values of a and $\mu = 300/\text{cm}$, that the values of ultraviolet reflection measured equalled those calculated as 17,3% and 37,2%. The range of the values of a within the limits mentioned above should be considered as sufficient. An effort to reach better agreement seems to be futile. The calculation with «plane-parallel cubes» is itself of approximate character.

We may thus state that there is a very adequate agreement between the measured and calculated values, the experimental data having been made to agree, however, with the theoretical curves only at one point (in the case of the first sample for $x = 32$ powder quantity). This checking has been found necessary because the measured light intensities gave only relative values.

Similar problems have been discussed employing different methods by A. P. Iwanow, R. L. Longini, J. W. Coltman, E. G. Ebbinghausen, W. Altar and H. C. Hamaker, further by O. P. Girin, B. I. Szyepanov, and V. V. Antonov-Romanovskij [3-8].

REFERENCES

1. Z. Bodó, Acta Phys. Hung., **1**, 135, 1952.
2. Z. Bodó and I. Hangos, Acta Phys. Hung., **3**, 155, 1954.
3. A. П. Иванов, ЖЭТФ, **26**, 275, 1954.
4. R. L. Longini, JOSA, **39**, 551, 1949.
5. J. W. Coltman, E. G. Ebbinghausen and W. Altar, Journ. Appl. Phys., **18**, 530, 1947.
6. H. C. Hamaker, Phil. Res. Rep., **2**, 55, 1947.
7. О. П. Гирин и Б. И. Степанов, ЖЭТФ, **27**, 467, 1954.
8. В. В. Антонов-Романовский, ЖЭТФ, **26**, 459, 1954.

ОПТИКА ПОРОШКОВ

З. БОДО и И. ХАНГОШ

Резюме

В работе дается метод подсчета изменения светосилы, происходящего из-за того, что исследуемый материал порошкообразный. Подсчет относится к флюоресцирующим порошковым слоям конечной толщины. При расчете решается поглощение возбуждающего света и испускание света флюоресценции с помощью приближения план параллельной пластины, однако, возьмется во внимание и покрытость. Опыт хорошо согласуется с вычисленными результатами.

POLARISATION DER LUMINESZENZ UND DER CHARAKTER DER ABSORPTIONS- UND EMMISSIONSÜBERGÄNGE

Von

I. KETSKEMÉTY und L. SZALAY

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER UNIVERSITÄT, SZEGED

(Vorgelegt von Á. Budó. — Eingegangen: 13. VI. 1955)

Die auf den Polarisationsdiagrammen beruhende Wawilowsche Methode zur Entscheidung des Charakters der Absorptions- und Emissionsübergänge wurde verallgemeinert. Für die bei den Übergängen verschiedenen Charakters zu erwartenden Polarisationsdiagramme wurden neue Formeln abgeleitet. Durch Vergleich der Ergebnisse der mit Hilfe einer empfindlichen photoelektrischen Einrichtung durchgeführten Versuche mit den neuen Formeln konnte geschlossen werden, dass die Absorptions- und Emissionsübergänge bei den untersuchten lumineszierenden Lösungen einen Dipolcharakter haben.

1. *Einleitung.* Zur Feststellung des Charakters der Absorptions- und Emissionsübergänge bei der Lumineszenz der Lösungen gibt es mehrere Methoden. Von den früheren, auf dem Zeemann-Effekt, der Abklingzeit, den Absorptionsspektren und der Interferenz beruhenden Methoden ist die von S. Selényi ausgearbeitete Interferenzmethode ([1] — [4]) am zuverlässigsten, doch gibt sie über den Charakter der Absorptionsübergänge keinen Aufschluss.

Einen wesentlichen Fortschritt bedeutete das von S. I. Wawilow vorgeschlagene Verfahren, das auf den von ihm eingeführten Polarisationsdiagrammen beruht [5]. In Verbindung mit dieser letzteren Methode sei hier an das Folgende erinnert. Mit Rücksicht darauf, dass die Molekeln des lumineszierenden Stoffes hinsichtlich der Absorption des Erregungslichtes und der Emission der Lumineszenz durch lineare Oszillatoren ersetzt werden können, ist es verständlich, dass die Lumineszenz unter geeigneten experimentellen Bedingungen eine partielle Polarisation zeigt, die durch den Polarisationsgrad

$$p = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (1)$$

charakterisiert wird; dabei ist I_1 bzw. I_2 die Intensität derjenigen Komponente des Lumineszenzlichtes, deren elektrischer Vektor zu der durch die Erregungs- und Beobachtungsrichtung definierten Ebene senkrecht steht, bzw. in ihr liegt. p hängt unter anderem auch von der Erregungs- und der Beobachtungsrichtung ab. Sei χ der Winkel zwischen diesen beiden Richtungen und η der Winkel zwischen dem elektrischen Vektor des linear polarisierten Erregungslichtes und der Normalen der durch die Erregungs- und Beobachtungsrichtung definierten Ebene. Die Kurven $p(\eta)_{\chi=\text{const}}$ und $p(\chi)_{\eta=\text{const}}$ werden

Polarisationsdiagramme genannt. Ihre analytische Gestalt wurde von Wawilow für elektrische Dipol- und Quadrupolübergänge unter der Annahme abgeleitet, dass die molekularen Absorptions- und Emissionsoszillatoren parallel oder senkrecht zueinander stehen. (In diesen Fällen haben die Polarisationsdiagramme die Extremwerte $p = 1/2$ bzw. $p = -1/3$.) Pheofilow hat die Wawilowschen Überlegungen auch auf magnetische Dipolübergänge angewendet [6].

Eine unmittelbare Feststellung des Charakters der Übergänge ist aber durch den Vergleich der experimentell aufgenommenen Polarisationsdiagramme mit den Wawilowschen theoretischen Diagrammen, wegen der oben erwähnten Annahme über die gegenseitige Lage der Oszillatoren, im allgemeinen nicht

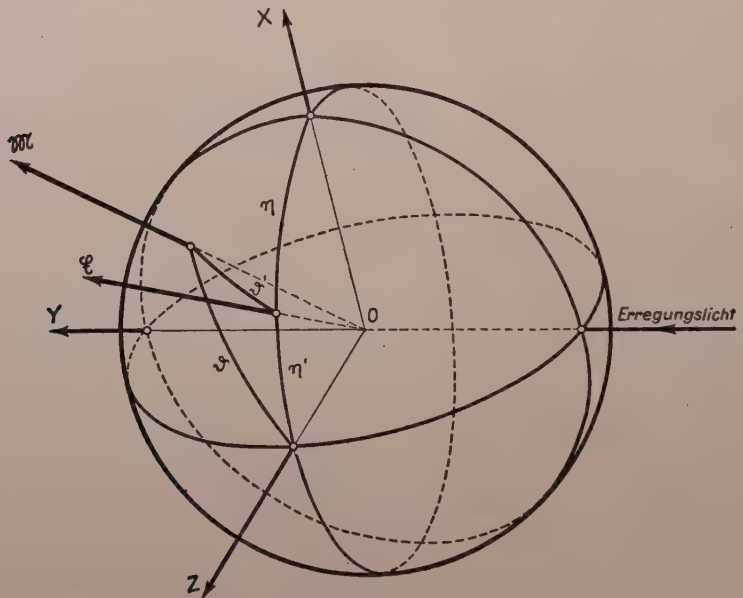


Fig. 1. Zur Ableitung der Formeln für die Polarisationsdiagramme

möglich. Das von Sewtschenko verwendete indirekte Verfahren [7] scheint experimentell kompliziert zu sein und ist auch prinzipiell nicht völlig begründet, denn die Resultate der für spezielle Fälle durchgeführten Wawilowschen Überlegungen bieten keine sichere Grundlage für allgemeinere Folgerungen. Deshalb schien uns wünschenswert, die theoretisch zu erwartenden Polarisationsdiagramme ohne Beschränkungen in bezug auf die gegenseitige Lage der Absorptions- und Emissionsoszillatoren abzuleiten und die Resultate mit den genaueren Messungen zu vergleichen.

2. Die Verallgemeinerung der Wawilowschen Überlegungen. Im folgenden werden die allgemeineren Formeln der Polarisationsdiagramme für die wichtigsten Fälle abgeleitet werden, wo die Absorption einem elektrischen oder magnetischen

Dipolübergang, und die Emission einem elektrischen oder magnetischen Dipol- bzw. einem elektrischen Quadrupolübergang entspricht.

In allen Fällen wird vorausgesetzt, dass der elektrische Vektor \mathcal{E} des in der OY Richtung sich fortpflanzenden linear polarisierten Erregungslichtes den Winkel $\chi = \pi/2$ mit der Beobachtungsrichtung OZ bildet (Fig. 1). Zunächst sei angenommen, dass die Absorption einem elektrischen Dipolübergang entspricht. Für die Anzahl $F(\vartheta') d\Omega$ derjenigen erregten Emissionsoszillatoren \mathcal{N} (s. Fig. 1), deren mit \mathcal{E} den Winkel ϑ' einschliessende Richtung in dem Raumwinkelement $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ liegt, ergibt sich [8] (aus einer Differentialgleichung, die die Brownsche Rotationsbewegung, die gegenseitige Lage der Absorptions- und Emissionsoszillatoren und das Abklingungsgesetz berücksichtigt)

$$F(\vartheta') d\Omega = \text{const} (a + \cos \vartheta') d\Omega. \quad (2)$$

Mit Hilfe der Verteilungsfunktion $F(\vartheta')$ werden nun die Polarisationsdiagramme für die oben erwähnten Fälle berechnet.

Fall a) *Absorption und Emission sind elektrische Dipolübergänge.* Unter Berücksichtigung von (2) und der Richtungsverteilung und Polarisations-eigenschaften der Dipolstrahlung [9] erhält man für die Intensitäten die Ausdrücke

$$\begin{aligned} I_1 &= C_1 \int (a + \cos^2 \vartheta') \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi d\Omega, \\ I_2 &= C_1 \int (a + \cos^2 \vartheta') \sin^2 \vartheta' \sin^2 \varphi d\Omega. \end{aligned} \quad (3)$$

Wegen $\cos \vartheta' = \cos \vartheta \cos \eta' + \sin \vartheta \sin \eta' \cos \varphi$, $\eta = \pi/2 - \eta'$ (s. Fig. 1) und durch Integration über den ganzen Raumwinkel folgt

$$p(\eta) = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \frac{\cos^2 \eta}{5a + 2 + \sin^2 \eta}, \quad (4)$$

Die Substitution der experimentell feststellbaren Grösse $p(0) = 1/(5a + 2)$ führt zur Endformel

$$P_{DD}(\eta) = \frac{p(0) \cos^2 \eta}{1 - p(0) \sin^2 \eta}, \quad (5)$$

wo der Index DD darauf hinweist, dass sowohl die Absorption wie die Emission einem elektrischen Dipolübergang entspricht.

Fall b) *Absorption: elektrischer Dipolübergang, Emission: elektrischer Quadrupolübergang.* Hier erhält man — wegen des bekannten Gesetzes der räumlichen Verteilung der Quadrupolstrahlung des linearen Oszillators [9]

$$\begin{aligned} I_1 &= C_2 \int (a + \cos^2 \vartheta') \sin^2 2\vartheta \cos^2 \varphi d\Omega, \\ I_2 &= C_2 \int (a + \cos^2 \vartheta') \sin^2 2\vartheta' \sin^2 \varphi d\Omega. \end{aligned} \quad (6)$$

Aus (6) ist leicht ersichtlich, dass die a enthaltenden Glieder von I_1 und I_2 miteinander übereinstimmen; der Wert derselben sei mit k bezeichnet. Mit der Einführung des Winkels η ergibt sich

$$p(\eta) = \frac{\cos^2 \eta}{2(k+1) + \sin^2 \eta} \quad (7)$$

Nach der Einführung der messbaren Grösse $p(0) = 1/2(k+1)$ gilt also für das Polarisationsdiagramm der Quadrupolstrahlung (worauf der Index Q hinweist) der Ausdruck

$$p_{DQ}(\eta) = \frac{p(0) \cos^2 \eta}{1 + p(0) \sin^2 \eta} \quad (8)$$

Fall c) Absorption: elektrischer Dipolübergang, Emission: magnetischer Dipolübergang. Wenn der Ausdruck «elektrischer Vektor der Strahlung» mit dem Ausdruck «magnetischer Vektor der Strahlung» und dementsprechend in (1) I_1 mit I_2 vertauscht wird, dann ergibt sich die Formel des Polarisationsdiagrammes nach Überlegungen, die genau mit den unter a) gegebenen übereinstimmen, wie folgt

$$p_{DM}(\eta) = \frac{p(0) \cos^2 \eta}{1 + p(0) \sin^2 \eta} \quad (9)$$

Fall d) Absorption: magnetischer Dipolübergang, Emission: elektrischer Dipol- bzw. Quadrupolübergang. Wenn die Absorptionsschwingungen einen magnetischen Dipolcharakter haben, so wird η' als der Winkel zwischen \mathfrak{M} und dem magnetischen Vektor des erregenden Lichtes definiert; davon ausgehend gelangt man zu den Formeln*

$$p_{MD}(\eta') = \frac{p(0) \cos^2 \eta'}{1 - p(0) \sin^2 \eta'} \quad (10a)$$

$$p_{MQ}(\eta') = \frac{p(0) \cos^2 \eta'}{1 + p(0) \sin^2 \eta'} \quad (10b)$$

Fall e) Absorption und Emission sind magnetische Dipolübergänge. In diesem Falle erhält man bei gleichzeitiger Verwendung der unter c) und d) erwähnten Vertauschungen den Polarisationsgrad in der Form

$$p_{MM}(\eta') = \frac{p(0) \cos^2 \eta'}{1 + p(0) \sin^2 \eta'} \quad (11)$$

* Die Formeln (10a), (10b) und (11) geben den Polarisationsgrad als Funktion von $\eta' \left(= \frac{\pi}{2} - \eta \right)$ statt von η an. So können p_{MD} , p_{MQ} und p_{MM} durch Beziehungen ausgedrückt werden, die den oben für p_{DD} , p_{DQ} erhaltenen Zusammenhängen ähnlich sind.

Wie man durch Vergleich der Formeln (5), (8) und (9) sofort sieht, stimmt das Polarisationsdiagramm der magnetischen Dipolstrahlung nicht mit dem der elektrischen Dipolstrahlung, sondern mit dem der Quadrupolstrahlung überein. Pheofilow vertritt in einer Arbeit über die elementaren Oszillatoren die Ansicht, dass man auf Grund der Polarisationsdiagramme, wenn das Maximum des Polarisationsgrades unter $1/3$ liegt nicht entscheiden kann, ob der Emissionsoszillator einem elektrischen oder einem magnetischen Dipolübergang entspricht [10]. Aus der obigen Erweiterung der Wawilowschen Rechnungen ist leicht ersichtlich, dass die Polarisationsdiagramme der elektrischen Dipolstrahlungen sich von sämtlichen anderen Diagrammen unterscheiden. Deshalb kann festgestellt werden, dass die Sewtschenkoschen Untersuchungen schon allein — ohne die Pheofilowschen Interferenzversuche — den elektrischen Dipolcharakter der Lumineszenzstrahlung des Uranyl-Ions bewiesen haben [10, 11].

3. *Experimentelles.* Die Messungen wurden mit einem im wesentlichen nach den Angaben von Wille [12] und Spektorow [13] gebauten Apparat durchgeführt, der die zur Feststellung des Charakters der Strahlung benötigte Messgenauigkeit sicherte.

Das Präparat wurde durch ein paralleles Lichtbündel einer Zeisschen automatischen Bogenlampe bzw. (im Falle der Aesculin-Lösung) einer Queck-silberhöchstdrucklampe erregt; die Parallelität des Bündels wurde mit Hilfe von Blenden erreicht. Das erregende Licht wurde durch Glasfilter (s. unten) filtriert und durch ein genau eingestelltes, verstellbares Glan-Thompsonsches Prisma polarisiert. Das zur Erregungsrichtung senkrechte Lumineszenzlichtbündel des Präparates (welches sich in einem mittels eines Höpplerschen Ultrathermostats bei konstanter Temperatur gehaltenen doppelwandigen Kasten befand), fiel durch eine verstellbare Glasplatte, eine rotierende $\lambda/2$ -Platte, einen Nikol und ein «gekreuztes Filter» auf die Photokathode eines Sekundärelektronen-Vervielfachers (RCA 931 A bzw. 1P 28). Da die in der ausgebohrten Achse eines Synchronmotors sich befindende $\lambda/2$ -Platte die Schwingungsebene der polarisierten Komponente des Lumineszenzlichtes dreht, zeigt der Photostrom eine Schwankung. Diese wird nach Verstärkung durch einen Selektivverstärker mittels eines Kathodenstrahloszillographen detektiert und durch geeignete Einstellung der kompensierenden Glasplatte zum Verschwinden gebracht. Der Polarisationsgrad lässt sich aus dem Einstellwinkel φ und dem Brechungsindex n der Glasplatte nach der Sewtschenkoschen Formel [14]

$$p = \frac{\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)^2 \sin^2 \varphi}{\left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \left[2 - \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \sin^2 \varphi\right]} \quad (12)$$

berechnen.

4. *Messergebnisse.* Wir haben zur Prüfung der Anwendbarkeit der in 2.) besprochenen Methode die Polarisationsdiagramme folgender Lösungen aufgenommen: Fluoreszein, Aesculin, Rhodulin Orange in einem Gemisch von Wasser und Glyzerin; Trypaflavin in einem Gemisch von Aethylalkohol und Glyzerin. Jede Lösung hatte eine Farbstoffkonzentration von 10^{-4} mol/l. Rhodulin Orange, Fluoreszein und Trypaflavin wurden durch ein Schottglas BG 12, das Aesculin durch ein für Hg 367 m μ geeignetes Glasfilter erregt. Die Messergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt, wo die Punkte die gemessenen

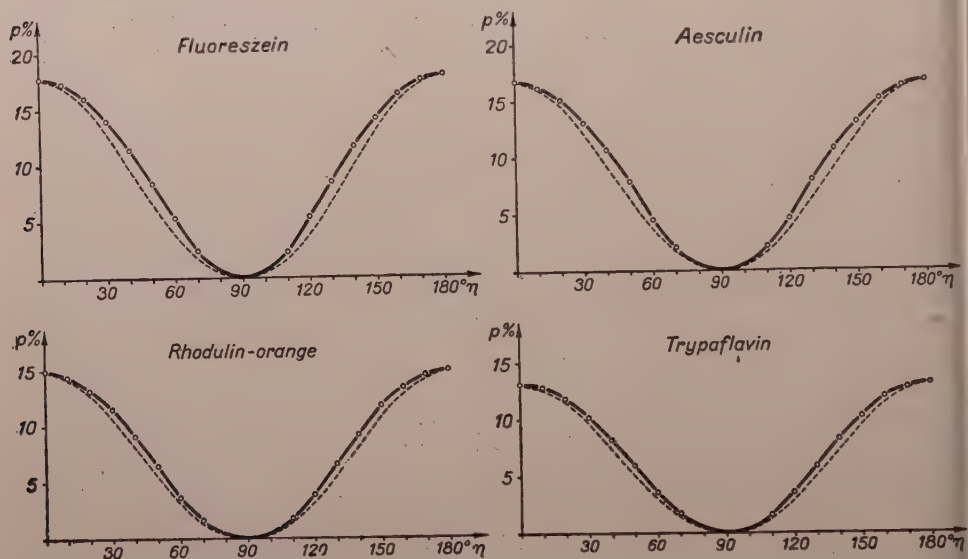


Fig. 2. Polarisationsdiagramme. Die Punkte bedeuten die gemessenen Werte, die ausgezogenen bzw. gestrichelten Kurven geben den Verlauf der abgeleiteten theoretischen Diagramme (5 bzw. (8) wieder.

Polarisationsgrade bezeichnen und die ausgezogenen bzw. gestrichelten Kurven den Verlauf des theoretischen Diagrammes nach den in 2.) abgeleiteten Gleichungen (5) bzw. (8) zeigen. Wie aus Fig. 2 zweifellos ersichtlich ist, entspricht bei den untersuchten Stoffen sowohl die Absorption wie auch die Emission elektrischen Dipolübergängen. (Wie oben angedeutet wurde, ist der Dipolcharakter der Übergänge früher nur für die Emission — durch Interferenzversuche — festgestellt worden.)

Es wird beabsichtigt, diese Methode in der näheren Zukunft auf die Untersuchung einiger Fragen der Tieftemperaturphosphoreszenz anzuwenden.

Die Verfasser wünschen an dieser Stelle Prof. *Á. Budó*, dem korrespondierenden Mitglied der Akademie, ihren aufrichtigen Dank für seine Anleitung und wertvollen Ratschläge auszusprechen. Sie sind Assistent *L. Gargya* f

seine Hilfe bei der Zusammenstellung der experimentellen Einrichtungen und der Durchführung der Messungen sehr verbunden.

LITERATUR

1. P. Selényi, Ann. Phys., **35**, 444, 1941.
2. S. I. Wawilow und E. M. Brumberg, Phys. Z. Sowjetunion, **3**, 103, 1932.
3. O. Doermann und G. W. Halpern, Phys. Rev., **55**, 480, 1939.
4. P. Selényi, Z. Phys., **108**, 401, 1938.
5. С. И. Вавилов, ЖЭТФ, **10**, 1363, 1940.
6. П. П. Феофилов, Изв. Акад. Наук СССР. сер. физ., **13**, 33, 1949.
7. A. N. Sewtschenko, J. Phys. USSR, **8**, 163, 1944.
8. I. Ketskeméty, Kandidatendissertation, 1953.
9. A. Rubinowicz und I. Blaton, Die Quadrupolstrahlung, Erg. Ex. Naturw., **11**, 176 1932.
10. P. P. Pheofilow, Compt. Rend. USSR, **55**, 403, 1947.
11. В. Л. Левшин, Фотолюм. ж. и тв. в. Москва—Ленинград, 1951. S. 222.
12. H. Wille, Optik, **9**, 84, 1952.
13. Л. А. Спекторов, ДАН, **65**, 485, 1949.
14. А. Н. Севченко, Труды ГОИ, **14**, 65, 1941.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ХАРАКТЕР ПЕРЕХОДОВ ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ

И. КЕЧКЕМЕТИ и Л. САЛАИ

Резюме

В статье обобщается основанный на поляризационных диаграммах метод Вавилова для определения характера переходов излучения и поглощения. Авторы выводят новые формулы для поляризационных диаграмм, ожидаемых при переходах различного характера.

Авторы, сопоставив результаты опытов, сделанных с помощью чувствительного фотоэлектрического устройства, с новыми формулами, пришли к следующему выводу: переходы излучения и поглощения в случае исследованных люминесцирующих растворов имеют дипольный характер.



ÜBER EIN STATISTISCHES ATOMMODELL, IN WELCHEM DIE ELEKTRONEN NACH DER HAUPTQUANTENZAHL GRUPPIERT SIND

Von

P. GOMBÁS und K. LADÁNYI

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN,
BUDAPEST

(Eingegangen : 21. IV. 1955)

Durch Gruppierung der Elektronen nach der Hauptquantenzahl wird ein statistisches Atommodell entwickelt, in welchem der Verlauf der Elektronendichte ganz ähnlich zu dem des »self-consistent field« am Ort der Elektronenschalen charakteristische Maxima aufweist. Die Verteilung der Elektronendichte wird für die Atome Ne, Ar, Kr und X, sowie für das Rb^+ -Ion berechnet. Die Resultate sind in guter Übereinstimmung mit denen des »self-consistent field«.

1. Einleitung

Das statistische Modell des Atoms wurde auf verschiedene Weisen erweitert und modifiziert [1]; unter anderen wurde auch ein Modell ausgearbeitet, in dem die Elektronen nach der Nebenquantenzahl gruppiert sind. Obwohl dieses Modell hinsichtlich der Anzahl der in den verschiedenen Atomen vorhandenen s -, p -, d -, f -Elektronen mit dem empirischen Befund übereinstimmende Aussagen liefern dürfte — die allerdings bisher noch nicht näher untersucht wurden — wird es wahrscheinlich für die äusserste Elektronenschale nicht die beste statistische Approximation darstellen. Wir wollen daher eine den wellenmechanischen Ergebnissen besser angepasste Approximation durchführen, indem wir die Elektronen nicht nach der Nebenquantenzahl, sondern nach der Hauptquantenzahl gruppieren. Nach den wellenmechanischen Berechnungen des »self-consistent field« liegen nämlich — wie man sich an Hand der tabellierten Lösungen leicht überzeugt — die äussersten Maxima der Quadrate der radialen Eigenfunktionen der Quantenzustände, die zu verschiedenen Nebenquantenzahlen aber zu gleichen Hauptquantenzahlen gehören, praktisch bei derselben Entfernung vom Kern. Diese an örtlich praktisch gleichen Stellen liegenden Hauptmaxima der Quadrate der zur selben Hauptquantenzahl gehörenden radialen Eigenfunktionen geben Anlass zur Bildung der Elektronenschalen, die die Grundlage der hier durchzuführenden Approximation bildet.

Das Modell auf Grund der Wellenmechanik auszuarbeiten würde zu sehr grossen Schwierigkeiten führen, da man entweder das Verfahren des »self-consistent field« anzuwenden hätte, das nur mit entsprechenden Maschinen in absehbarer Zeit die Lösung liefert, oder aber man hätte das Variationsverfahren heranzuziehen, das bekanntlich in seiner rein wellenmechanischen Form für

schwere Atome, wegen der zu grossen Anzahl der Orthogonalitätsrelationen versagt.

Wir wollen hier das Modell auf rein statistischen Grundlagen ausarbeiten und zwar in der Weise, dass wir die zu den einzelnen Hauptquantenzahlen gehörenden Elektronen, d. h. die Elektronen der einzelnen Elektronenschalen, gesondert statistisch behandeln, und die Orthogonalitätsbedingungen für die Elektronen mit Hilfe des von einem von uns beiden in einer früheren Arbeit [2] ausgearbeiteten Zusatzpotentials G_l berücksichtigen. In dieser früheren Arbeit wurde gezeigt, dass man bei Hinzufügung dieses Zusatzpotentials zum elektrostatischen Potential, d. h. durch Einführung des modifizierten Potentials

$$\Phi = V + G_l$$

von jeder Orthogonalitätsforderung enthoben ist, und so verfahren kann, als ob die Elektronen die energetisch tiefsten Zustände besetzen würden.

2. Begründung des Modells

Wir gruppieren nun die Elektronen des Atoms nach der Hauptquantenzahl, d. h. wir unterteilen die Elektronen des Atoms in die Elektronenschalen K, L, M, \dots , die den Werten $n = 1, 2, 3 \dots$ der Hauptquantenzahl entsprechen. Die Elektronen dieser Schalen behandeln wir gesondert statistisch, wobei wir, wie in der Einleitung schon gesagt wurde, das Besetzungsverbot der energetisch tieferen Elektronenzustände, d. h. die Orthogonalitätsforderung durch das modifizierte Potential Φ in Betracht ziehen. Die Elektronen einer Schale — abgesehen von der K -Schale — sind in Zuständen mit verschiedenen azimutalen Quantenzahlen gebunden. Um diese auf eine einheitliche statistische Weise behandeln zu können, führen wir statt G_l , d. h. dem Zusatzpotential, das auf ein Elektron mit der Nebenquantenzahl l wirkt, einen Mittelwert ein, den wir folgendermassen definieren. Wenn wir mit n_l die Anzahl der Elektronen bezeichnen, die in der n -ten Elektronenschale in einem Quantenzustand mit der Nebenquantenzahl l gebunden sind, so eignet sich als Mittelwert des von l abhängigen Zusatzpotentials $G_l^{(n)}$ in der n -ten Schale folgender Ausdruck

$$G^{(n)} = \frac{1}{N_n} \sum_l n_l G_l^{(n)},$$

wo N_n die Anzahl aller Elektronen in der n -ten Schale bezeichnet. Wir nehmen also an, dass auf alle Elektronen der n -ten Schale einheitlich durchschnittlich dieses mittlere Zusatzpotential wirkt. Hiernach können wir die Energie der Elektronen der n -ten Schale einfach angeben. Die kinetische Energie der Elek-

Ionen zerfällt in zwei Anteile: in den radialen Anteil $E_k^{(n)}$, der mit der Weizsäcker-
 schen Energie identisch ist und in den azimutalen Anteil $E_\varphi^{(n)}$. Die potentielle
 Energie der Elektronen in der n -ten Schale kann in folgende Anteile zerlegt
 werden: in die Coulombsche elektrostatische Wechselwirkungsenergie $E_c^{(n)}$
 der Elektronen mit dem Kern und mit den Elektronen der übrigen Elektronen-
 schalen, weiterhin in die gegenseitige elektrostatische Wechselwirkungsenergie
 der Elektronen der n -ten Schale $E_e^{(n)}$ und schliesslich in die aus dem Zusatzpoten-
 tial $G^{(n)}$ resultierende Energie $E_g^{(n)}$. Da unser Ziel hier die Berechnung der Elektro-
 nendichte ist, kann man im Ausdruck von $E_c^{(n)}$ die Wirkung der äusseren Elek-
 tronenschalen, d. h. die Wirkung der Elektronenschalen mit der Hauptquanten-
 zahl $n+1$, $n+2$, ... vernachlässigen, da deren Potential im Inneren weit-
 gehend konstant ist, also auf die Dichteverteilung nur geringen Einfluss
 hat. Bei der Berechnung der Energie des Atoms ist natürlich das Potential
 dieser äusseren Elektronenschalen in Rechnung zu stellen. Von der Austausch-
 und Korrelationswechselwirkung der Elektronen sehen wir ab. Die einzelnen
 Energieterme sind die folgenden:

$$E_k^{(n)} = \frac{1}{8} e^2 a_0 \int \frac{(\text{grad } \varrho_n)^2}{\varrho_n} dv,$$

$$E_\varphi^{(n)} = \sum_l \int n_l \frac{1}{2} e^2 a_0 \frac{l(l+1)}{r^2} \frac{\varrho_n}{N_n} dv,$$

$$E_c^{(n)} = -e \int V^{(n)} \varrho_n dv,$$

$$E_e^{(n)} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{N}\right) e^2 \int \frac{\varrho_n(\mathbf{r}) \varrho_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv',$$

$$E_g^{(n)} = -e \int G^{(n)} \varrho_n dv,$$

wo

$$V^{(n)} = \frac{Ze}{r} - e \sum_{n'=1}^{n-1} \int \frac{\varrho_{n'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv'$$

das vom Kern und den Elektronen der inneren Schalen herrührende elektro-
 statische Potential und ϱ_n die Dichte der Elektronen in der n -ten Schale
 bezeichnet; e ist die positive Elementarladung und a_0 der erste Bohrsche
 Wasserstoffradius. Die elektrostatische Selbstwechselwirkung der Elektronen
 haben wir nach *Fermi* und *Amaldi* [3] in der Weise ausgeschaltet, dass wir
 auf der rechten Seite von $E_e^{(n)}$ das Integral mit dem Faktor $1-1/N$ multi-
 plizierten.

Für die Dichterverteilung der Elektronen in der n -ten Schale, q_n , haben wir folgenden Ansatz gemacht

$$q_n = A_n r^{2(n-1)} e^{-2\lambda_n r}, \quad (1)$$

wo A_n den Normierungsfaktor

$$A_n = \frac{(2\lambda_n)^{2n+1} N_n}{4\pi (2n)!}$$

und λ_n einen aus der Minimumsforderung der Energie festzustellenden Variationsparameter bezeichnet.

Für die Elektronenverteilung in der K -Schale ergibt sich hieraus die Hylleraassche erste Näherung des Helium-Problems mit beliebiger Kernladungszahl.

Mit dem Ansatz (1) gestalten sich die Energieausdrücke folgendermassen:

$$E_k^{(n)} = \frac{1}{8} e^2 a_0 N_n \left[\frac{2(n-1)^2}{n(2n-1)} - \frac{2(n-1)}{n} + 1 \right] (2\lambda_n)^2,$$

$$E_\varphi^{(n)} = e^2 a_0 \left[\frac{1}{4n(2n-1)} \sum_l n_l l(l+1) \right] (2\lambda_n)^2,$$

$$E_c^{(n)} = -e^2 \frac{N_n}{2n} \left[\left(Z - \sum_{n'=1}^{n-1} N_{n'} \right) 2\lambda_n + \sum_{n'=1}^{n-1} N_{n'} \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{(2\lambda_n + 2\lambda_{n'})^{2n}} + \right.$$

$$\left. + \sum_{n'=1}^{n-1} \sum_{v=1}^{2n'-1} N_{n'} \frac{(2n+2n'-v-1)! v}{(2n-1)! 2n' (2n'-v)!} (2\lambda_{n'})^{2n'-v} \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{(2\lambda_n + 2\lambda_{n'})^{2n+2n'-v}} \right],$$

$$E_e^{(n)} = \frac{1}{2} e^2 \frac{(N_n - 1) N_n}{2n} \left[\frac{2^{2n}-1}{2^{2n}} - \sum_{v=1}^{2n-1} \frac{(4n-v-1)! v}{(2n)! (2n-v)! 2^{4n-v}} \right] 2\lambda_n,$$

$$E_g^{(n)} = e^2 a_0 \sum_{l=0}^{n-2} \sum_{n'=l+1}^{n-1} \sum_{n''=l+1}^{n-1} \frac{1}{2} \pi^2 n_l \frac{(2\lambda_{n'})^{2n'+1} (2\lambda_{n''})^{2n''+1} [2(n'+n''+n)]!}{(2n')! (2n'')! (2n)!}$$

$$\times \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{(2\lambda_{n'} + 2\lambda_{n''} + 2\lambda_n)^{2n'+2n''+2n+1}} + \frac{1}{4} e^2 a_0 \sum_{l=0}^{n-2} n_l \frac{(2\lambda_n)^2}{2n(2n-1)}.$$

Die Rechnungen wurden in der Weise durchgeführt, dass wir das Atom beginnend von der K -Schale sukzessive aufgebaut und angenommen haben, dass die Änderung der Dichteverteilung in den inneren Elektronenschalen be

Hinzufügung einer neuen Elektronenschale ausschliesslich durch die Erhöhung des Kernpotentials verursacht wird, dass also die Elektronen in der hinzugefügten Elektronenschale auf die Elektronenverteilung der inneren Schalen keinen merklichen Einfluss ausüben. Dies bedeutet, dass wir sukzessive immer nur einen Variationsparameter zu bestimmen hatten.

Man hat also diese Rechnungen als eine erste Näherung zu betrachten. Eine weitere Näherung könnte man erzielen, wenn man im Energieausdruck des gesamten Atoms alle Variationsparameter simultan variieren würde, d. h. das absolute Minimum der von den Parametern $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ abhängigen Gesamtenergie-Funktion des Atoms feststellen würde. Statt der Durchführung dieser im Falle eines schweren Atoms sehr weitläufigen Rechnungen könnte man auch ein «self-consistent field»-Verfahren anwenden, indem man die von uns in der ersten Näherung festgestellten Dichteverteilungen der einzelnen Schalen als eine Ausgangsverteilung betrachtet, mit diesen die elektrostatischen Potentiale der Elektronenverteilungen berechnet und mit Hilfe dieser Potentiale neue Dichteverteilungen bestimmt; das ganze Verfahren ist dann so lange zu iterieren, bis sich die Teildichten mit gewünschter Genauigkeit reproduzieren.

3. Resultate

Die Rechnungen haben wir in erster Näherung für die Atome Ne($Z = 10$), Ar($Z = 18$), Kr($Z = 36$) und X($Z = 54$) und das positive Ion $\text{Rb}^+(Z = 37)$ durchgeführt. Die Variationsparameter sind in $1/a_0$ Einheiten im Anhang in der Tabelle I zusammengestellt. Die radialen Dichteverteilungen $D = 4\pi r^2 \sum_n \varrho_n$ sind graphisch im Anhang in den Figuren 1 bis 5 dargestellt. In den Figuren 6 bis 9 haben wir die radialen Teildichten $D_n = 4\pi r^2 \varrho_n$ des Rb^+ -Ions eingezeichnet. Zum Vergleich mit den Hartreeschen «self-consistent field»-Lösungen sind im Falle der Atome Ne und Ar und des Ions Rb^+ , für welche «self-consistent field»-Lösungen vorliegen [3], diese auch graphisch dargestellt. Zum Vergleich wurden überall die Hartreeschen und nicht die Hartree-Fockschen Lösungen herangezogen, da unser Verfahren, in welchem der Elektronenaustausch vernachlässigt wurde, dem Hartreeschen und nicht dem Hartree-Fockschen entspricht. Wie aus den Figuren zu sehen ist, stimmen die von uns festgestellten Elektronendichten mit den Hartreeschen gut überein. Dass die Dichten in den äusseren Gebieten der Atome rascher auf Null abfallen als die Hartreeschen, ist darauf zurückzuführen, dass die hier durchgeführten Dichteberechnungen nur eine erste Näherung darstellen.

ANHANG

TABELLE I

Die Werte der Variationsparameter λ_n in $\frac{1}{a_0}$ -Einheiten

	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
Ne	9,687	2,790	—	—	—
Ar	17,69	6,550	2,350	—	—
Kr	35,69	15,00	6,735	2,662	—
Rb ⁺	36,69	15,22	7,050	2,985	—
X	53,69	23,19	12,38	5,972	2,737

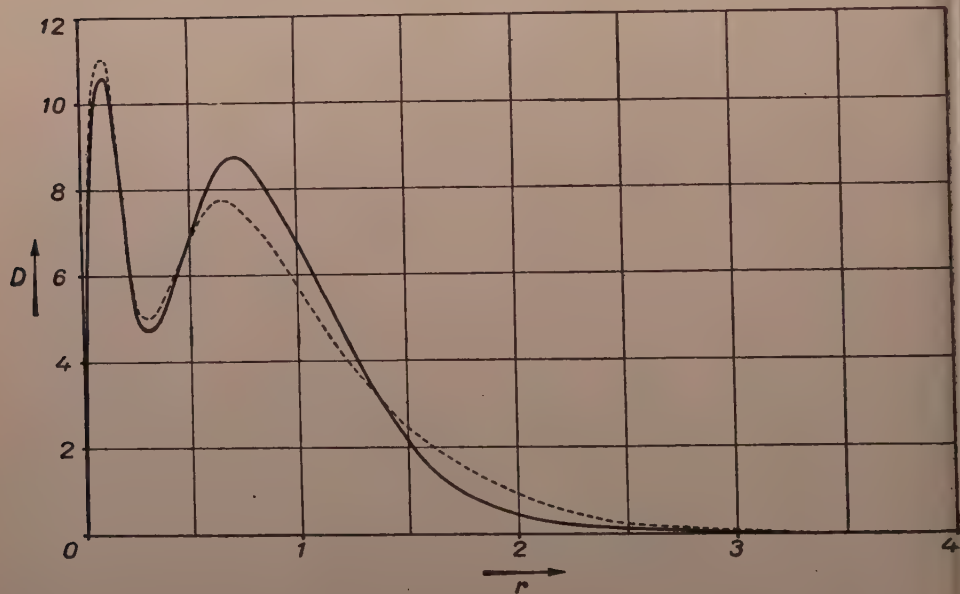


Fig. 1. Die gesamte radiale Elektronendichte $D = 4\pi r^2 \sum_n \rho_n$ des Ne-Atoms in $1/a_0$ -Einheiten.

— die von uns festgestellte Elektronendichte,
 - - - - - Hartreesche Elektronendichte.

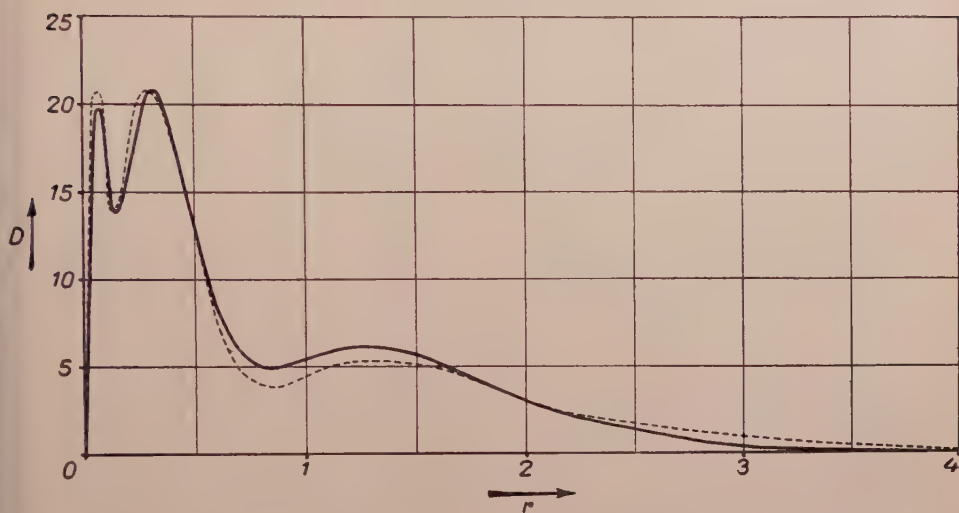


Fig. 2. Die gesamte radiale Elektronendichte $D = 4\pi r^2 \sum_n \rho_n$ des Ar-Atoms in $1/a_0$ -Einheiten.

— die von uns festgestellte Elektronendichte,
 - - - Hartreesche Elektronendichte.

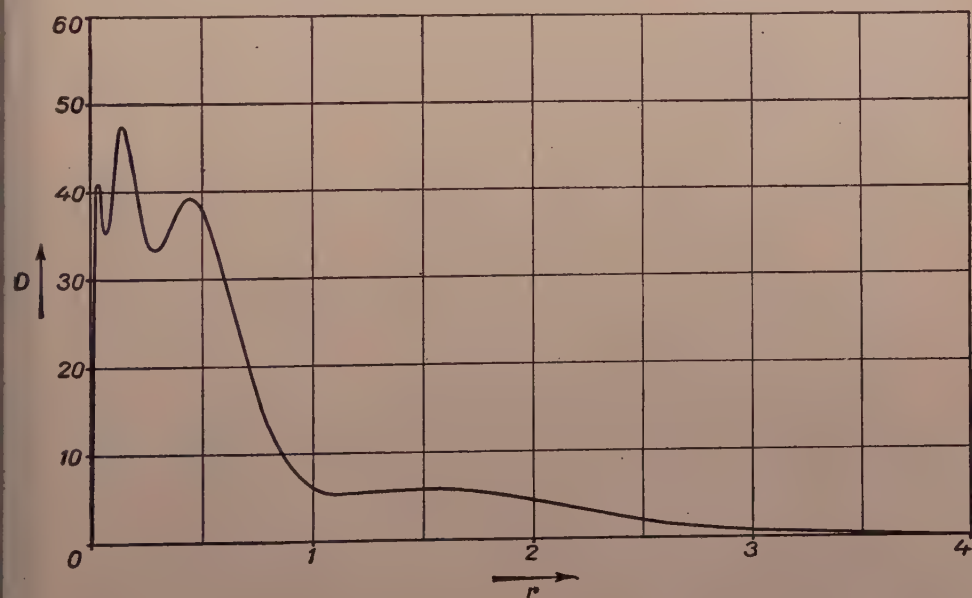


Fig. 3. Die gesamte radiale Elektronendichte $D = 4\pi r^2 \sum_n \rho_n$ des Kr-Atoms in $1/a_0$ -Einheiten.

— die von uns festgestellte Elektronendichte.

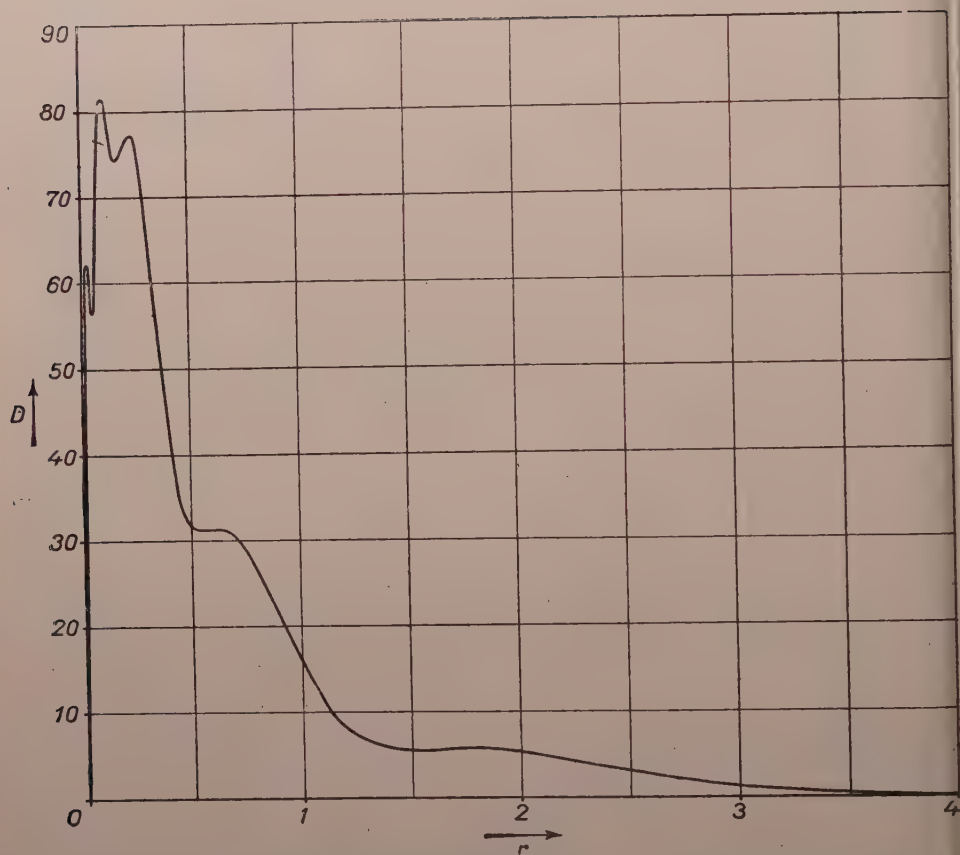


Fig. 4. Die gesamte radiale Elektronendichte $D = 4\pi r^2 \sum_n \rho_n$ des X-Atoms
in $1/a_0$ -Einheiten.
—— die von uns festgestellte Elektronendichte.

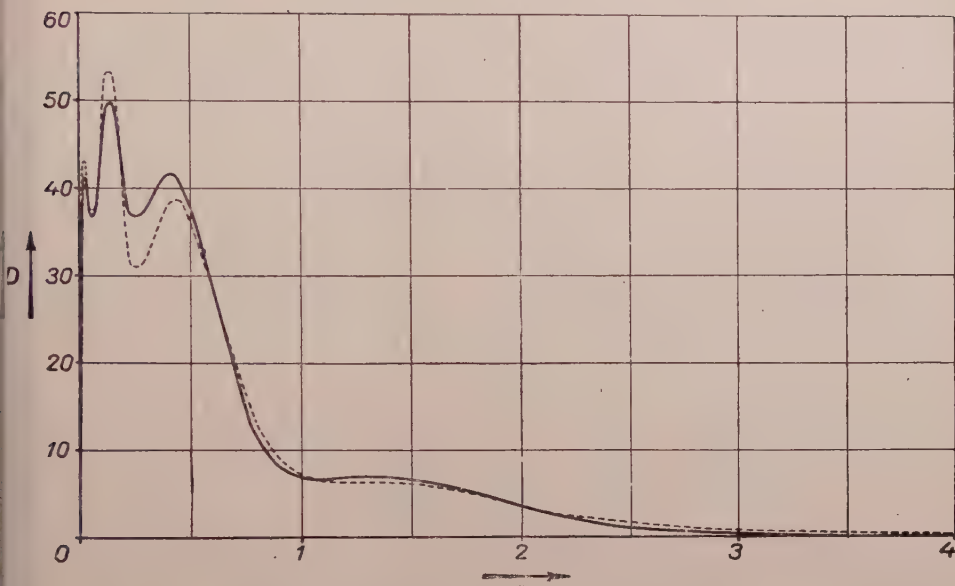


Fig. 5. Die gesamte radiale Elektronendichte $D = 4\pi r^2 \sum_n \rho_n$ des Rb^+ -Ions in $1/a_0$ -Einheiten.
 — die von uns festgestellte Elektronendichte,
 - - - Hartreesche Elektronendichte.

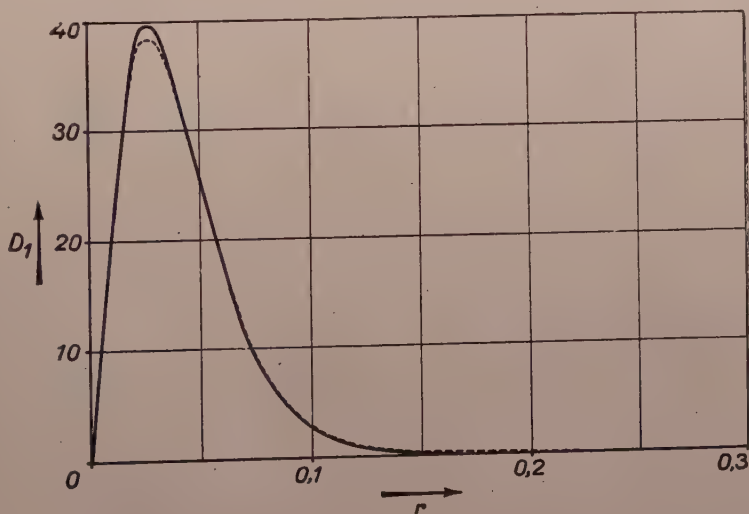


Fig. 6. Die radiale Teilelektronendichte $D_1 = 4\pi r^2 \rho_1$ in $1/a_0$ -Einheiten für das Rb^+ -Ion
 — die von uns festgestellte Elektronendichte,
 - - - Hartreesche Elektronendichte.

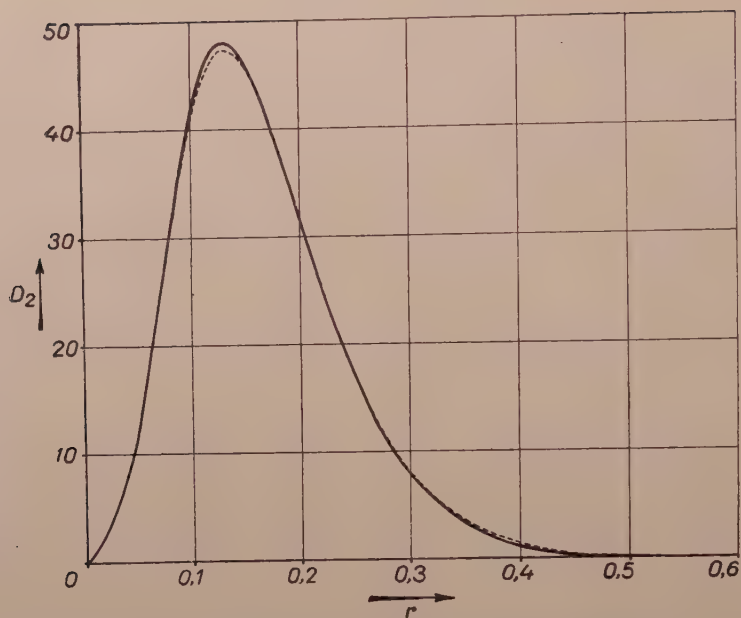


Fig. 7. Die radiale Teilelektronendichte $D_2 = 4\pi r^2 \varrho_2$ in $1/a_0$ -Einheiten für das Rb^+ -Ion.
 — die von uns festgestellte Elektronendichte,
 - - - Hartreesche Elektronendichte.

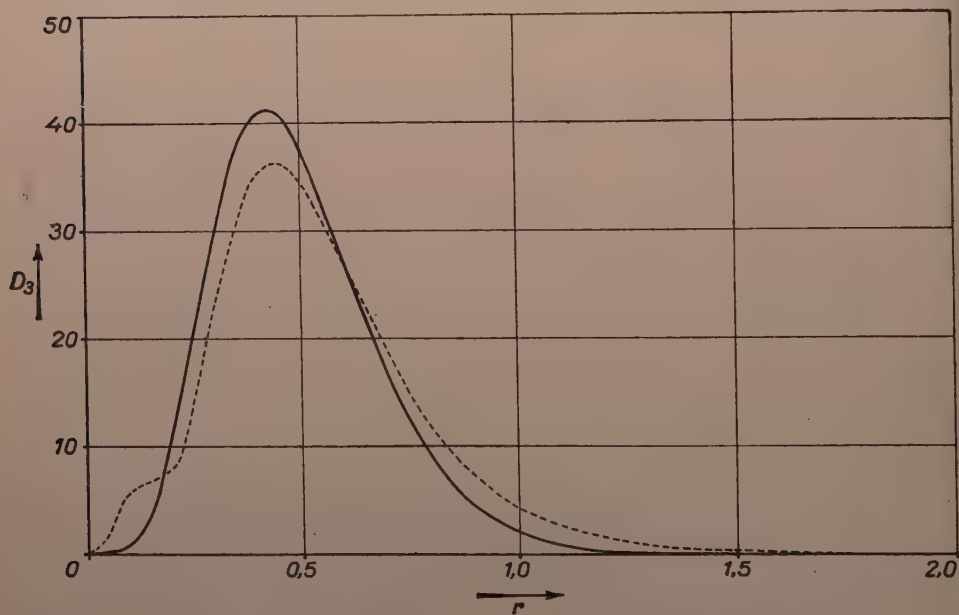


Fig. 8. Die radiale Teilelektronendichte $D_3 = 4\pi r^2 \varrho_3$ in $1/a_0$ -Einheiten für das Rb^+ -Ion.
 — die von uns festgestellte Elektronendichte,
 - - - Hartreesche Elektronendichte.

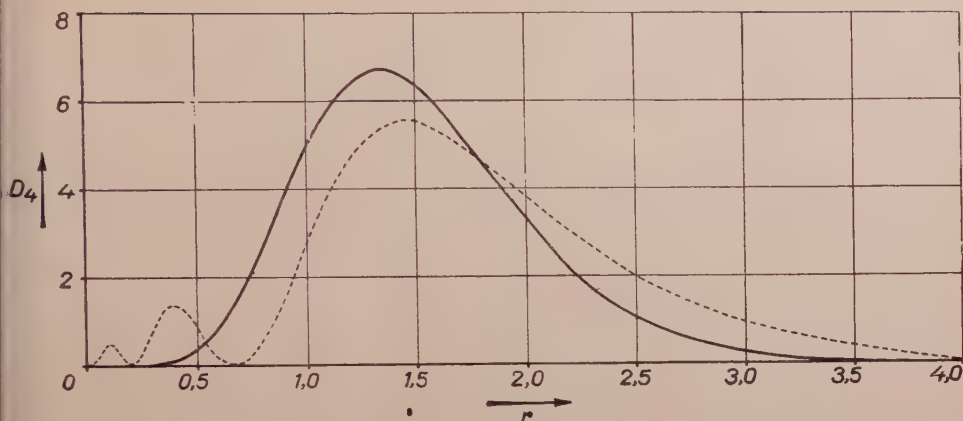


Fig. 9. Die radiale Teilelektronendichte $D_4 = 4\pi r^2 \rho_4$ in $1/a_0$ -Einheiten für das Rb^+ -Ion.
 — die von uns festgestellte Elektronendichte,
 ----- Hartreesche Elektronendichte.

LITERATUR

1. P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien, 1949.
2. P. Gombás, Acta Phys. Hung., **1**, 285, 1952.
3. E. Fermi und E. Amaldi, Mem. Acc. Italia, **6**, 117, 1934; man vgl. weiterhin P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 65, Springer, Wien, 1949.
4. Für Ne: F. W. Brown, Phys. Rev., (2) **44**, 214, 1933; für Ar: D. R. Hartree und W. Hartree, Proc. Roy. Soc., London (A) **166**, 450, 1938; für Rb^+ : D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc., London (A) **151**, 96, 1935.

О СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА, В КОТОРОЙ ЭЛЕКТРОНЫ СГРУППИРОВАНЫ ПО ГЛАВНЫМ КВАНТОВЫМ ЧИСЛАМ

П. ГОМБАШ И К. ЛАДАНЫ

Резюме

Путем группирования электронов по главным квантовым числам введена статистическая модель атома, в которой ход кривой электронной плотности, точно как и в случае «самосогласованного» поля, на местах электронных оболочек показывает характерные максимумы. Авторами было вычислено распределение электронной плотности для атомов Ne, Ar, Kr и Xe также и для Rb^+ иона. Результаты хорошо согласуются с результатами, полученными методом «самосогласованного» поля.



ÜBER DIE ORTHOGONALITÄT DER WELLEN- FUNKTIONEN VON ATOMELEKTRONEN

Von

P. SZÉPFALUSY

PHYSIKALISCHES DER INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen : 30. VI. 1955)

Die Wellenfunktionen der Valenzelektronen eines Atoms pflegen folgendermassen berechnet zu werden : es wird angenommen, dass sich die Valenzelektronen in einem Potentialfeld bewegen, das aus der gemeinsamen Wirkung des Atomkerns und der Elektronen des Atomrumpfes herrührt. Das Potential der Elektronen des Atomrumpfes lässt sich aus der statistischen Atomtheorie ermitteln. Werden die Wellenfunktionen der Valenzelektronen auf diese Weise bestimmt, so müssen deren radiale Teile wegen der durchzuführenden Orthogonalisierung über eine genügende Anzahl von Wurzeln verfügen, was überaus grosse Schwierigkeiten bei der Berechnung zur Folge hat. Es wurde jedoch von Gombás nachgewiesen, dass die Orthogonalisierungsbedingung laut der statistischen Atomtheorie einer potentiellen Energie entspricht, wobei er zwei Formen des diese potentielle Energie hervorrufenden Potentials mit Hilfe der statistischen Atomtheorie herleitete [1], [2]. Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, diese Potentiale vom Standpunkt der Wellenmechanik zu deuten [3].

I

Es ist bekannt, dass in der Wellenmechanik die exakte Lösung des atomphysikalischen Mehrteilchenproblems wegen mathematischer Schwierigkeiten unmöglich ist. Das am allgemeinsten ausgearbeitete Lösungsverfahren ist die in ihrer ursprünglichen Form von D. R. Hartree formulierte Methode des »self-consistent field« [4]. Im nachstehenden seien kurz jene Ergebnisse dieser Methode geschildert, die die Grundlage unserer Überlegungen bilden. Nach der Methode des »self-consistent field« wird die Wellenfunktion des Mehrteilchenproblems aus Einelektronwellenfunktionen aufgebaut, die nicht von den Koordinaten der übrigen Elektronen abhängen. Fock ordnete diese Wellenfunktionen in eine Determinantenform [5], die die vom Pauliprinzip verlangte antisymmetrische Eigenschaft befriedigt. Mit der so gewonnenen Wellenfunktion bildete er dann den wellenmechanischen Mittelwert des Hamilton-Operators des Atoms und gelangte so zu dem nach ihm benannten Energieausdruck. Die mathematisch gut zu handhabende Form dieses Energieausdruckes wird man dann erhalten, wenn man annimmt, dass die Elemente der Determinante orthonormiert sind, eine Annahme, die — wie sich leicht nachweisen lässt — die Allgemeinheit der Erörterung nicht einengt. Die in diesem Energieausdruck vorkommenden Einelektronwellenfunktionen können mit Hilfe der Methode des »self-consistent field« aus den Fock'schen Gleichungen berechnet werden. Die Fock-

schen Gleichungen sind Euler-Lagrangesche Differentialgleichungen des Variationsproblems $\delta W = 0$, wo W die gesamte Energie des Atoms bezeichnet. Als Nebenbedingung gilt, dass die Einelektronwellenfunktionen orthonormiert seien.

In den für das Atom gültigen Fockschen Gleichungen spielt keine der zu den Variablen der einzelnen Elektronen gehörigen Wellenfunktionen eine ausgewählte Rolle. Zur Fockschen Einelektrongleichung, die zweckmässig zur Bestimmung der optischen Terme benutzt werden kann, kann man folgenderweise gelangen. Man bildet zuerst den Energieausdruck des hervorgehobenen Elektrons, der gleich dem Unterschied zwischen dem Energieausdruck des vollständigen Atoms und dem des nach der Abspaltung des einen Elektrons zurückbleibenden Atomrumpfes ist. (Man beschränkt sich hier auf den Fall eines einzigen Elektrons, doch lässt sich dieses Verfahren leicht für den Fall mehrerer Elektronen verallgemeinern.) Hierbei wird angenommen, dass die Variation der Wellenfunktion des hervorgehobenen Elektrons nicht die Veränderung der übrigen Einelektronwellenfunktionen nach sich zieht. Diese Annahme wird besonders im Falle eines Valenzelektrons, das ausserhalb einer abgeschlossenen Elektronengruppe liegt, annähernd sehr gut erfüllt, und im nachstehenden soll gerade dieser Fall den Gegenstand unserer Untersuchungen bilden. Auf Grund obiger Ausführungen ergibt sich — bei Berücksichtigung der entsprechenden Nebenbedingungen — für die Wellenfunktion des Valenzelektrons folgende Focksche Gleichung [6]:

$$\mathbf{H}\varphi_0(q) + V(r)\varphi_0(q) - \mathbf{A}\varphi_0(q) = E\varphi_0(q), \quad (1)$$

wo q die drei räumlichen Variablen und die Spinvariable, $\varphi_0(q)$ die Wellenfunktion des Valenzelektrons, $\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{r}$ den Operator der kinetischen Energie des Valenzelektrons und seiner Wechselwirkung mit dem Kern und schliesslich E den Energieeigenwert des Valenzelektrons bezeichnen. Der Operator \mathbf{A} ist der Operator der Austauschenergie, der bei Anwendung auf eine Funktion $g(q)$ die folgende Operation bedeutet:

$$\mathbf{A}g(q) = e^2 \int \frac{\varrho_0^*(q', q')}{|r - r'|} g(q') dq', \quad (2)$$

wo $\varrho_0 = \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(q) \varphi_i(q')$ die Übergangsdichte von n Rumpfelektronen und $\varphi_i(q)$ die Wellenfunktion des i -ten Rumpfelektrons bedeutet.

Schliesslich ist

$$V(r) = e^2 \int \frac{\varrho_0(q', q')}{|r - r'|} dq' \quad (3)$$

die Coulombsche Wechselwirkungsenergie des Valenzelektrons mit den übrigen Elektronen.

Die Wellenfunktionen der Elektronen des Atomrumpfes sind so zu bestimmen, dass die Energie des Atomrumpfes zum Minimum wird. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen das untenstehende Focksche Gleichungssystem befriedigen :

$$\mathbf{H}\varphi_i(q) + V(r)\varphi_i(q) - \mathbf{A}\varphi_i(q) = \sum_{l=1}^n E_{il} \varphi_l(q) . \quad (4)$$

$$(i = 1, 2, \dots, n)$$

Hier ist E_{il} der Lagrange-Multiplikator, während die übrigen Bezeichnung mit denen in den Gln. (1), (2) und (3) übereinstimmen.

II

Es sei daran erinnert, dass die Gln. (1) und (4) nur dann Gültigkeit besitzen, wenn die Wellenfunktionen der Elektronen des Atoms aufeinander orthogonal sind. Es soll nun untersucht werden, wie sich die Gl. (1) ändert, wenn man die Wellenfunktion des Valenzelektrons nicht auf die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen orthogonalisiert, dabei jedoch die Orthogonalität der Wellenfunktionen des Rumpfelektrons aufeinander aufrechterhält. Infolge der letzteren Bedingung werden der Energieausdruck der Rumpfelektronen und zusammen damit das Gleichungssystem (4) unverändert bleiben. Der Energieausdruck des Valenzelektrons wurde als Differenz zwischen dem Energieausdruck des vollständigen Atoms und des Atomrumpfes gewonnen. Es ist also die Änderung des Energieausdruckes des vollständigen Atoms zu untersuchen. Die Wellenfunktion des vollständigen Atoms lautet folgendermassen :

$$\Phi = \mathbf{A} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_1(q_n) \varphi_1(q) \\ \varphi_2(q_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_2(q_n) \varphi_2(q) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varphi_n(q_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi_n(q_n) \varphi_n(q) \\ \varphi(q_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \varphi(q_n) \varphi(q) \end{vmatrix} , \quad (5)$$

wo \mathbf{A} der Normierungsfaktor und $\varphi(q)$ die auf die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen nicht orthogonalisierte Wellenfunktion des Valenzelektrons ist.

Zur Herleitung der Fockschon Gleichung für $\varphi(q)$ könnte man folgendem Gedankengang folgen: man könnte mit der Wellenfunktion (5) den Energieausdruck des Atoms (den wellenmechanischen Mittelwert des Hamilton-Operators des Atoms) bilden. Dieser Energieausdruck würde bereits wesentlich verwickelter als der bereits erwähnte Focksche Energieausdruck [5] sein, da jetzt nicht mehr sämtliche Einelektronwellenfunktionen aufeinander orthogonal sind. Indem man nun den unveränderten Energieausdruck der Rumpfelektronen von dem so erhaltenen Energieausdruck abzieht, würde man zum Energieausdruck des Valenzelektrons gelangen. Aus dem Verschwinden der Variation nach $\varphi(q)$ dieser Energie könnte man die für $\varphi(q)$ gültige Focksche Gleichung herleiten. Als Nebenbedingung wäre nur zu beachten, dass die Wellenfunktion $\varphi(q)$ des Valenzelektrons auf 1 normiert ist.

Die hier geschilderte langwierige Berechnung lässt sich nun auf Grund der folgenden Überlegung umgehen.

Es leuchtet sofort ein, dass sich die Determinante (5) nicht ändert, wenn man an Stelle von $\varphi(q)$ die Funktion

$$\varphi(q) + \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i(q)$$

setzt, wo die c_i einstweilen beliebige Konstanten sind. Diese Funktion kann wiederum $c \varphi_0(q)$ gleichgesetzt werden, wo $\varphi_0(q)$ die auf die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen orthogonale Valenzelektronwellenfunktion ist. Der Faktor c ist deshalb notwendig, weil jede Einelektronwellenfunktion als auf 1 normiert angenommen wird. Man hat also

$$\varphi(q) + \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i(q) = c \varphi_0(q), \quad (6)$$

wo

$$c_i = - \int \varphi(q') \varphi_i^*(q') dq',$$

und

$$|c|^2 = 1 - \sum_{i=1}^n |c_i|^2$$

ist.

Man kann also die für $\varphi(q)$ bestehende Focksche Gleichung unmittelbar erhalten, wenn man $\varphi_0(q)$ aus der Gl. (6) in die Gl. (1) einsetzt. Bei der Substitution ist darauf zu achten, dass die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen

as Gleichungssystem (4) befriedigen. So ergibt sich für $\varphi(q)$ folgende Integralgleichung

$$\begin{aligned} & \mathbf{H} \varphi(q) + V(r) \varphi(q) - \mathbf{A} \varphi(q) + \\ & + \sum_{i=1}^n \int \varphi(q') \varphi_i^*(q') dq' [E \varphi_i(q) - \sum_{l=1}^n E_{il} \varphi_l(q)] = E \varphi(q). \end{aligned} \quad (7)$$

Es ist ersichtlich, dass diese Gleichung — ähnlich wie Gl. (1) — in der Wellenfunktion des Valenzelektrons linear ist. Man kann nämlich der in der linken Seite der Gl. (7) auftretenden Summe einen linearen Operator zuordnen. Wird dieser Operator mit \mathbf{O} bezeichnet, so wird sein Kern durch folgende Gleichung definiert:

$$(q | \mathbf{O} | q') = \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(q') [E \varphi_i(q) - \sum_{l=1}^n E_{il} \varphi_l(q)] \quad (8)$$

und es ist sinngemäss

$$\mathbf{O} \varphi(q) = \int \varphi(q') \sum_{i=1}^n \varphi_i^*(q') [E \varphi_i(q) - \sum_{l=1}^n E_{il} \varphi_l(q)] dq'. \quad (9)$$

Wird diese Bezeichnung in Gl. (7) eingeführt, so kann man diese folgendermassen schreiben:

$$\mathbf{H} \varphi(q) + V(r) \varphi(q) - \mathbf{A} \varphi(q) + \mathbf{O} \varphi(q) = E \varphi(q). \quad (10)$$

Das auf diese Weise erhaltene Ergebnis lässt sich so formulieren, dass wenn man die Wellenfunktion des Valenzelektrons nicht auf die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen orthogonalisiert, neben \mathbf{A} auch der Operator \mathbf{O} in der Fockschen Gleichung des Valenzelektrons berücksichtigt werden muss.

III

Es sei in die Gl. (10) explizite die Spinvariable eingeführt. In nullter Näherung kann der Spinzustand als unabhängig vom Zustand der Bahnbewegung betrachtet werden. In diesem Falle ist die Beschreibung des Spinzustandes durch eine nur von der Spinvariablen abhängigen Spinfunktion $\eta_{m_{si}}(\sigma)$ möglich [7]. Hier ist m_{si} die Spinquantenzahl, σ die Spinvariable und definitionsgemäss $\eta_{m_{si}}(\sigma) = \delta_{\sigma m_{si}}$, wo δ das Kroneckersche Symbol bezeichnet. In dieser Näherung lässt sich die Wellenfunktion $\varphi_i(q)$ wie das Produkt einer — nur von den Raumkoordinaten abhängigen — Wellenfunktion $\psi_i(r)$ und der Spinfunktion wie folgt schreiben:

$$\varphi_i(q) = \psi_i(r) \eta_{m_{si}}(\sigma). \quad (11)$$

In ähnlicher Weise ist

$$\varphi_0(q) = \psi_0(r) \eta_{m_s}(\sigma), \quad (12)$$

und

$$\varphi(q) = \psi(r) \eta_{m_s}(\sigma). \quad (13)$$

Diese Separierung der Variablen in den Wellenfunktionen der Elektronen führt im Falle der Gl. (1) laut der bereits obenerwähnten Arbeit [6], da im Atomrumpf die Zustände paarweise mit Elektronen von gegensätzlicher Spinrichtung besetzt sind, zu nachstehendem Ergebnis:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_0(r) + \left[V(r) - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi_0(r) - \mathbf{A} \psi_0(r) = E \psi_0(r). \quad (14)$$

Wird der Operator \mathbf{A} auf Grund von Gl. (2) nach Integration nach der Spinvariablen auf eine Funktion $g(r)$ angewandt, so hat man

$$\mathbf{A} g(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\varrho_0^*(r, r')}{|r - r'|} g(r') dv', \quad (15)$$

wo

$$\varrho_0(r, r') = \sum_{i=1}^n \psi_i^*(r) \psi_i(r')$$

ist.

Das Potential $V(r)$ in Gl. (3) wird nach Integration nach der Spinvariablen folgende Form annehmen:

$$V(r) = e^2 \int \frac{\varrho_0(r', r')}{|r - r'|} dv'. \quad (16)$$

Die Gl. (10) unterscheidet sich von der Gl. (1) nur im Operator \mathbf{O} , es ist also jetzt zu untersuchen, wie sich der Ausdruck (9) des Operators \mathbf{O} ändert wenn man die Integration nach der Spinvariablen durchführt. Wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen bleiben im Kern des Operators nur jene der Wellenfunktionen $\varphi_i(q)$ zugeordneten Wellenfunktionen $\psi_i(r)$ bestehen, bei denen der Spinzustand der entsprechenden Rumpfelektronen mit dem Spinzustand des Valenzelektrons übereinstimmt. Da im Atomrumpf die Zustände paarweise mit Elektronen von entgegengesetzter Spinrichtung besetzt sind bedeutet dies, dass in der Gl. (9) nach Summierung nach dem Index i durch zwei zu dividieren ist. Danach ist noch zu bestimmen, wie sich die im Ausdruck für den Operator enthaltene Grösse $\sum_{i=1}^n E_{il} \varphi_l(q)$ verhält, wenn man explizit

die Abhängigkeit vom Spin einführt. Diese Grösse ist die rechte Seite der Gl. (4). Wenn man berücksichtigt, dass die Zustände im Atomrumpf paarweise mit Elektronen von gegensätzlicher Spinrichtung besetzt sind, dann befriedigen auf Grund von Gl. (4) die durch Gl. (11) angegebenen, von den Raumkoordinaten abhängenden Teile der Wellenfunktionen $\varphi_i(q)$ nachstehenden Gleichungen:

$$\mathbf{H}\psi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) - \mathbf{A}\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^n E_{il} \psi_l(\mathbf{r}). \quad (17)$$

$(i = 1, 2, \dots, n).$

Auf der rechten Seite wurde an Stelle der Summierung auf Zustände mit gleichem Spin, also auf die Hälfte aller Rumpfstände $n/2$ das Ergebnis durch zwei dividiert wobei die Grenze der Summierung nicht verändert wurde.

Bei Berücksichtigung der obigen Darlegungen ergibt sich also auf Grund von Gl. (9):

$$\mathbf{O}\psi(\mathbf{r}) = \int \psi(\mathbf{r}') \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\mathbf{r}') \left[E\psi_i(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{l=1}^n E_{il} \psi_l(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{v}', \quad (18)$$

wo $\psi(\mathbf{r})$ den laut Gl. (13) von den Raumkoordinaten abhängigen Teil der Valenzelektronwellenfunktion $\varphi(q)$ darstellt. Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ befriedigt demnach auf Grund der Gln. (10), (14) und (18) die folgende Integrodifferentialgleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(\mathbf{r}) + \left[V(\mathbf{r}) - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) - \mathbf{A}\psi(\mathbf{r}) + \mathbf{O}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (19)$$

Fock wies in seiner hier bereits öfters angeführten Arbeit [6] nach, dass man die in Gl. (14) vorkommende Valenzelektronwellenfunktion $\psi_0(\mathbf{r})$ in folgender Form ansetzen kann:

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{f_0(r)}{r} Y_l(\vartheta, \varphi), \quad (20)$$

wo $Y_l(\vartheta, \varphi)$ die gemäss dem Zusammenhang

$$\int Y_l^* Y_l d\omega = 4\pi, \quad (d\omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi) \quad (20')$$

normierte Kugelflächenfunktion ist. Für $f_0(r)$ lautet die Normierungsbedingung wie folgt:

$$\int_0^\infty f_0^*(r) f_0(r) dr = 1. \quad (20'')$$

Fock erhielt für $f_0(r)$ nach hier nicht ausführlich wiederzugebenden Umformungen folgende Gleichung [6]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 f_0(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} f_0(r) \right] + \left[V(r) - \frac{Ze^2}{r} \right] f_0(r) - \mathbf{A}_r f_0(r) = E f_0(r). \quad (21)$$

Hier ist der Austauschoperator \mathbf{A}_r folgendermassen definiert:

$$\mathbf{A}_r g(r) = \int_0^\infty G_l(r, r') g(r') dr', \quad (22)$$

wo $g(r)$ eine beliebige Funktion bedeutet und die ausführliche Form von $G_l(r, r')$ in der wiederholt angeführten Arbeit von Fock zu finden ist [6].

Das in Gl. (21) vorkommende, von den Elektronen des Atomrumpfes stammende Coulombsche Potential V ist kugelsymmetrisch, falls sich unterhalb des Valenzelektrons ein Atomrumpf mit abgeschlossener Elektronengruppe befindet, was ja hier schon ursprünglich vorausgesetzt wurde. Dies ist aus Grund der in Gl. (16) angegebenen Form von $V(r)$ leicht einzusehen, wenn man berücksichtigt, dass im Falle eines Atomrumpfes mit abgeschlossenen Schalen $\varrho_0(r', r')$ kugelsymmetrisch ist.

Es sei nun untersucht, ob ähnlich wie Gl. (20) auch die Wellenfunktion $\psi(r)$ in folgender Form angesetzt werden kann:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{f(r)}{r} Y_l(\vartheta, \varphi), \quad (23)$$

wo die Normierungsbedingungen der einzelnen Funktionen jenen in den Gl. (20') und (20'') entsprechen.

Die Gl. (19) unterscheidet sich von Gl. (14) nur in dem Glied $\mathbf{O}\psi(r)$. Es genügt also zu beweisen, dass die in Gl. (18) angegebene Form des Operators \mathbf{O} nur auf den radialen Teil der laut Gl. (23) angesetzten Wellenfunktion wirkt. Zu diesem Zwecke stelle man sich in den Rumpfelektronenwellenfunktionen $\psi_i(r)$ die Variablen ähnlich wie in Gl. (23) separiert vor:

$$\psi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{f_i(r)}{r} Y_{li}(\vartheta, \varphi). \quad (24)$$

Die Normierungsbedingungen sind ebenfalls den Gln. (20') und (20'') ähnlich.

Es lässt sich leicht nachweisen, dass wenn man die in Gl. (24) angegebene Form der Wellenfunktionen in Gl. (17) einsetzt, nur diejenigen Multiplikatoren

von Null verschieden sein werden, bei denen die Kugelflächenfunktionen, die die von den Winkelkoordinaten abhängigen Teile der Rumpfelektronwellenfunktion $\psi_i(r)$ beschreiben, jenen des i -ten Rumpfelektrons gleich sind. Es werden also auch in der in Gl. (18) angegebenen Form des Operators \mathbf{O} nur diese Multiplikatoren auftreten. Andererseits werden in der Gl. (18) nur die radialen Teile jener Wellenfunktionen $\psi_i(r)$ im Kern des Operators bestehen bleiben, bei denen die von den Winkelkoordinaten abhängigen Kugelflächenfunktionen — wegen der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen mit verschiedenen Indizes — gleich dem von den Winkelkoordinaten abhängigen Teil der Valenzelektronwellenfunktion sind. Aus diesen Überlegungen folgt bereits, dass der Operator $\psi(r)$ der Gl. (18) nicht auf den von den Winkelkoordinaten abhängigen Teil der Wellenfunktion wirkt.

So kann bei Berücksichtigung von Gl. (21) für den Teil $f(r)$ der Wellenfunktion $\psi(r)$ folgende Gleichung angesetzt werden:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 f(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} f(r) \right] + \left[V(r) - \frac{Ze^2}{r} \right] f(r) - \mathbf{A}_r f(r) + \\
 + \mathbf{O} f(r) = \mathbf{E} f(r),
 \end{aligned} \quad (25)$$

mit

$$\mathbf{O} f(r) = \int_0^\infty f(r') \frac{1}{2} \sum_i f_i^*(r') \left[E f_i(r) - \frac{1}{2} \sum_i E_{ii} f_i(r) \right] dr'. \quad (26)$$

Hier ist laut der obigen Ausführungen die Summierung nach den Indizes i und auf jene Rumpfelektronwellenfunktionen auszudehnen, deren den von den Winkelkoordinaten abhängigen Teil beschreibenden Kugelflächenfunktionen mit der des Valenzelektrons übereinstimmen.

IV

Im folgenden sei auf die Bestimmung des halbklassischen Analogons des in Gl. (25) vorkommenden Operators \mathbf{O} übergegangen. Zu diesem Zwecke soll eine Näherung benutzt werden, die unser Ergebnis stark vereinfacht. Der Ablauf der Wellenfunktion $f(r)$ gestaltet sich nämlich so, dass er das Mittel der Wellenfunktion $f_0(r)$ — die die zur Orthogonalisierung notwendigen Oszillationen ausführt — bildet. Aus diesem Grunde kann angenommen werden, dass der

wellenmechanische Mittelwert einer beliebigen, genügend glatten Funktion (in unserem Falle z.B. die elektrostatischen und Austauschpotentiale) für beide Wellenfunktionen der gleiche ist. Das heisst z.B.:

$$\int_0^{\infty} f^*(r) V(r) f(r) dr = \int_0^{\infty} f_0^*(r) V(r) f_0(r) dr. \quad (27)$$

Dies wird natürlich für den Differentialoperator der kinetischen Energie nicht erfüllt.

Es seien jetzt die Gl. (21) mit $f_0^*(r)$ und Gl. (25) mit $f^*(r)$ multipliziert und auf den ganzen Bereich von r integriert. Subtrahiert man die erste Gleichung von der zweiten und benutzt man die Näherung (27), so ergibt sich

$$\int_0^{\infty} f^*(r) \mathbf{O} f(r) dr = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^{\infty} \left[f_0^*(r) \frac{d^2}{dr^2} f_0(r) - f^*(r) \frac{d^2}{dr^2} f(r) \right] dr. \quad (28)$$

Wenn man nun das Atom halbklassisch behandelt, d. h. die Vertauschungrelation zwischen der Koordinate und der kanonisch konjugierten Impulskomponente vernachlässigt, so lässt sich schreiben:

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \frac{d^2 f_0(r)}{dr^2} &= p_{r0}^2(r) f_0(r) \\ \text{und} \quad -\hbar^2 \frac{d^2 f(r)}{dr^2} &= p_r^2(r) f(r), \end{aligned} \quad (29)$$

wo p_{r0} bzw. p_r den radialen Impuls des Valenzelektrons im orthogonalisierten bzw. im nichtorthogonalisierten Falle bezeichnet.

Setzt man die Ausdrücke (29) in Gl. (28) ein und benutzt man wieder die in Gl. (27) eingeführte Näherung, so ergibt sich

$$\int_0^{\infty} f^*(r) \mathbf{O} f(r) dr = \frac{1}{2m} \int_0^{\infty} f^*(r) [p_{r0}^2(r) - p_r^2(r)] f(r) dr. \quad (30)$$

Dies bedeutet, dass man die durch den Operator \mathbf{O} dargestellte Energie so auffassen kann, wie die Wirkung eines Potentials Φ , wenn man dieses Potential folgendermassen definiert:

$$\Phi = -\frac{1}{e} \frac{1}{2m} [p_{r0}^2(r) - p_r^2(r)]. \quad (31)$$

Die Gl. (25) kann nun mit Hilfe dieses Ausdruckes wie folgt geschrieben werden :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 f(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} f(r) \right] + \left[V(r) - \frac{Ze^2}{r} \right] f(r) - \mathbf{A}_r f(r) - e \Phi f(r) = E f(r). \quad (32)$$

Es sei nunmehr der Ausdruck (31) für das Potential Φ eingehend untersucht und mit Hilfe des statistischen Atommodells umgestaltet. Laut der statistischen Atomtheorie ist die aus der Orthogonalisierung der Valenzelektronwellenfunktion auf die Rumpfelektronwellenfunktionen stammende kinetische Energie die Folge des sog. Besetzungsverbotes. Letzteres bedeutet, dass sich in einer $h^3/2$ grossen Zelle des Phasenraumes, da die Elektronen der Fermi-Diracschen Statistik folgen, höchstens ein einziges Elektron aufhalten kann. Wenn man also im Atom, in der Umgebung eines willkürlichen Ortes r , ein solches Volumenelement Δv annimmt, in dem sich schon viele Elektronen befinden, in dem man aber das Potential noch als konstant betrachten kann, dann nehmen an diesem Orte die einzelnen Elektronen im Impulsraum Zellen von der Grösse $h^3/2\Delta v$ ein. Die Zellen mit tieferer Energie werden allmählich von den Rumpfelektronen ausgefüllt. Auf diese Weise muss der radiale Impuls des Valenzelektrons grösser als der maximale radiale Impuls $p_{r\mu}(r)$ der Rumpfelektronen sein, die über eine azimutale kinetische Energie verfügen, die mit der azimutalen kinetischen Energie des Valenzelektrons übereinstimmt. Falls man davon absieht, dass sich das Valenzelektron im Impulsraum nicht in den von den Rumpfelektronen besetzten Zellen aufhalten kann — mit anderen Worten, wenn man die Valenzelektronwellenfunktion nicht auf die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen orthogonalisiert —, dann nimmt der radiale Impuls des Valenzelektrons von $p_{r0}(r)$ auf $p_r(r)$ ab. $p_r(r)$ ist der sogenannte radiale Eigenimpuls des Valenzelektrons [8]. Man wird also schreiben können :

$$p_{r0}(r) = p_{r\mu}(r) + p_r(r) \quad (33)$$

und aus Gl. (4) wird somit

$$\Phi = -\frac{1}{e} \frac{1}{2m} [p_{r\mu}^2(r) + 2p_{r\mu}(r)p_r(r)]. \quad (34)$$

Da im Falle des Valenzelektrons $p_r \ll p_{r\mu}$ ist, vereinfacht sich Gl. (34) in erster Näherung wie folgt :

$$\Phi = -\frac{1}{e} \frac{1}{2m} p_{r\mu}^2(r). \quad (35)$$

Wenn man von einer Gruppierung der Rumpfelektronen nach der Nebenquantenzahl absieht und den maximalen Impuls der Rumpfelektronen an einem vorgegebenen Ort im Impulsraum mit p_μ bezeichnet, so ist

$$p_{r\mu}^2 = p_\mu^2 - p_\varphi^2, \quad (36)$$

wo p_φ den azimuthalen Impuls des Valenzelektrons bedeutet.
Nach der statistischen Atomtheorie ist

$$p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} h \varrho^{1/2}, \quad (37)$$

und

$$p_\varphi = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} h \varrho_i^{1/2},$$

wo ϱ die Gesamtelektronendichte des Atomrumpfes und ϱ_i die Dichte jener Rumpfelektronen bezeichnet, deren kinetische Energie kleiner als die azimuthale kinetische Energie des Valenzelektrons ist, die durch die Nebenquantenzahl des Valenzelektrons völlig bestimmt wird [1].

Setzt man die Werte der Gl. (37) in Gl. (36) ein, so erhält man auf Grund der in Gl. (35) angegebenen Form des Potentials Φ das — von Gombás aus der statistischen Atomtheorie abgeleitete — Potential F [1]:

$$F = -\gamma_0 (\varrho^{3/2} - \varrho_i^{3/2}), \quad (38)$$

wo $\gamma_0 = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{1/2} e a_0$ in atomaren Einheiten ist.

Andererseits, wenn man genauer eine Gruppierung der Elektronen nach der Nebenquantenzahl vornimmt [2], so ergibt sich für den maximalen radialen Impuls eines Rumpfelektrons mit der Nebenquantenzahl l

$$p_{r\mu} = \frac{h}{4(2l+1)} D_l, \quad (39)$$

wo D_l die radiale Dichte der Rumpfelektronen mit einer Nebenquantenzahl l ist.

In diesem Falle lässt sich das Potential Φ , das analog dem von Gombás hergeleiteten Potential G ist, folgendermassen ansetzen:

$$\Phi = -\frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 D_l^2, \quad (40)$$

während die Form des Potentials G lautet wie folgt [2]:

$$G = -\frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 D_l^2 - \frac{1}{4} e a_0 \frac{1}{r^2}. \quad (41)$$

Das zweite Glied der rechten Seite ist eine Folge der statistisch gemittelten azimutalen kinetischen Energie, die stets auftritt, wenn man von der Wellenmechanik auf die Näherung der statistischen Atomtheorie übergeht [2]. Das heisst, dass an Stelle der von der Wellenmechanik gegebenen azimutalen kinetischen Energie $\frac{1}{2} \epsilon^2 a_0 \frac{l(l+1)}{r^2}$ die Grösse $\frac{1}{2} \epsilon^2 a_0 \left[l(l+1) + \frac{1}{2} \right] / r^2$ zu nehmen ist. Führt man diese Umwandlung in Gl. (32) durch und addiert man die als ein neues Glied auftretende Grösse zum Potential Φ , so gelangt man zum vollständigen Potential G .

In Gl. (34) wurde hier das zweite Glied der rechten Seite vernachlässigt. Dieses Glied lässt sich auch aus der statistischen Atomtheorie als sekundäre Wirkung herleiten, worauf aber hier nicht eingegangen werden soll.

Die obigen Erörterungen beweisen also, dass die Orthogonalisierung der Wellenfunktion des Valenzelektrons auf die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen durch einen linearen Operator ersetzt werden kann, dessen halb-klassische Analogien die aus der statistischen Atomtheorie ableitbaren Potentiale F und G sind.

An dieser Stelle sei Herrn Professor Dr. P. Gombás der beste Dank für seine wertvollen Ratschläge ausgesprochen.

LITERATUR

1. Siehe z.B. P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 150, Springer, Wien, 1949.
2. P. Gombás, Acta Phys. Hung., 1, 285, 1952.
3. Für das auf einem engeren Gebiet anwendbare Potential F wurden von I. Fényes teilweise ähnliche Berechnungen durchgeführt, Múzeumi Füzetek, 3, 14, 1945.
4. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, 1928.
5. V. Fock, ZS. f. Phys., 61, 126, 1930.
6. V. Fock, ZS. f. Phys., 81, 195, 1933.
7. Siehe z. B. P. Gombás, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, S. 54, Birkhäuser, Basel, 1950.
8. P. Gombás, Acta Phys. Hung., 3, 127, 1953.

ОБ ОРТОГОНАЛЬНОСТИ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ЭЛЕКТРОНОВ АТОМА

П. СЕПФАЛУСИ

Резюме

Волновые функции валентных электронов атома вообще рассчитываются следующим образом. Предположим, что валентные электроны движутся в таком потенциальном поле, которое создается совместным действием атомного ядра и электронов атомного остатка. Потенциал электронов атомного остатка можно получить из статистической атомной теории. Определенные таким путем волновые функции валентных электронов в своих радиальных частях должны иметь нужное число корней, что приводит к очень сложной вычислительной задаче. Гомбаш показал, что условие ортогонализации, по статистической атомной теории, соответствует некоторой потенциальной энергии, и он вывел с помощью этой теории два выражения для создающего упомянутую энергию потенциала, [1], [2]. Цель данной работы истолковать эти потенциалы с точки зрения волновой механики [3].

ÜBER DIE ZUSTANDSGLEICHUNG DER EDELGASATOME Ne, Ar, Kr UND X AM ABSOLUTEN NULLPUNKT DER TEMPERATUR

Von

P. GOMBÁS und O. KUNVÁRI

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 14. IX. 1955)

Auf Grund des mit dem Austausch und der Korrelation erweiterten statistischen Atommodells wird die Zustandsgleichung, d. h. das Volumen als Funktion des Druckes am absoluten Nullpunkt der Temperatur für die Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X hergeleitet.

Am absoluten Nullpunkt der Temperatur kristallisieren die Edelgase Ne, Ar, Kr und X in ein Atomgitter von hoher Symmetrie, in dem man die Elementarzelle durch die ein Atom enthaltende Elementarkugel approximieren kann. Von den van der Waalsschen Kräften, die das Gitter zusammenhalten, können wir im folgenden absehen. Der äussere Druck P muss dann ausschliesslich dem durch die Kompression der Atome entstehenden inneren Druck das Gleichgewicht halten. Da wir uns auf die ein Atom enthaltende Elementarkugel beschränken können [1], haben wir am absoluten Nullpunkt der Temperatur

$$P = - \frac{dE}{dV}, \quad (1)$$

wo E die Energie und V das Volumen eines Atoms, d. h. die Energie und das Volumen der Elementarkugel bedeuten. Wenn wir den Radius der Elementarkugel mit R bezeichnen, so ergibt sich

$$P = - \frac{1}{4\pi R^2} \frac{dE}{dR}. \quad (2)$$

Durch die Berechnung von $\frac{dE}{dR}$ als Funktion von R kann man aus dieser Gleichung die Beziehung zwischen dem Druck und dem Atomvolumen, d. h. die Zustandsgleichung herleiten.

Dies kann sehr einfach mit Hilfe des statistischen Atommodells geschehen. Wenn man das mit dem Austausch und der Korrelation erweiterte Atommodell zugrunde legt, so hat man [2]

$$P = - \frac{1}{4\pi R^2} \frac{dE}{dR} = \frac{2}{3} \kappa_k \varrho_0^{5/3} - \frac{1}{3} \kappa_a \varrho_0^{4/3} - \frac{1}{3} \lambda_0 \varrho_0^{4/3}, \quad (3)$$

wo ϱ_0 die Elektronendichte am Rand des Atoms, d. h. $\varrho(R)$ bezeichnet, weiterhin κ_k und κ_a die folgenden Konstanten sind

$$\kappa_k = -\frac{3}{10} (3\pi^2)^{1/3} e^2 a_0, \quad \kappa_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2; \quad (4)$$

λ_0 hat folgende Bedeutung

$$\lambda_0 = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\varrho_0^{1/3} + \alpha_2)^2}, \quad (5)$$

wo α_1 und α_2 die Konstanten

$$\alpha_1 = 0,05647 \frac{e^2}{a_0} \quad \text{und} \quad \alpha_2 = 0,1216 \frac{1}{a_0} \quad (6)$$

bezeichnen; e ist die positive Elementarladung und a_0 der erste Bohrsche Wasserstoffradius.

Den einzelnen Gliedern auf der rechten Seite von (3) kommt folgende physikalische Bedeutung zu. Das erste Glied entspricht dem Nullpunktsdruck eines homogenen Elektronengases von der Dichte ϱ_0 , das zweite resultiert aus dem Elektronenaustausch und das dritte aus der Korrelation, beide ebenfalls für den Fall eines homogenen Elektronengases von der Dichte ϱ_0 . Diese beiden letzteren Glieder sind negativ, führen also zu einer Druckverminderung.

Für das hier zugrunde gelegte statistische Atommodell und zwar für die modifizierte Form dieses Modells, in der auch negative Ionen stabil sind, wurden in einer vorangehenden Arbeit [3] für verschiedene Werte der Grenzzadien mehrerer Atome und Ionen Lösungen angegeben. Unter anderen sind dort für verschiedene Werte von

$$x_0 = \mu^* R \quad (7)$$

die Werte der Grösse $\varphi(x_0)$ angeführt, die mit ϱ_0 folgendermassen zusammenhängt

$$\varrho_0 = \frac{Z}{4\pi\mu^{*3}} \frac{N}{N-1} \left[\frac{\varphi(x_0)}{x_0} \right]^{3/2}, \quad (8)$$

wo N die Anzahl der Elektronen des Atoms bezeichnet und

$$\mu^* = \frac{1}{4} \left(\frac{9\pi^2}{2Z} \right)^{1/3} \left(\frac{N}{N-1} \right)^{1/3} a_0 \quad (9)$$

ist.

Mit Hilfe dieser Zusammenhänge haben wir aus den in der zitierten Arbeit tabellierten Daten nach (3) die Beziehung zwischen dem Druck und dem Volumen für die Edelgase Ne, Ar, Kr und X am absoluten Nullpunkt der Temperatur berechnet. Die Resultate sind im Anhang in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt und in Fig. 1 und 2 auch graphisch dargestellt, wobei in den Figuren auf die Abszisse das relative Volumen, d. h. das Volumen beim Druck P im Verhältnis zum Volumen für $P = 0$ aufgetragen ist. Es sei erwähnt, dass die ersten Zeilen in den Tabellen den freien Atomen in der stabilen Gleichgewichtslage entsprechen, in der P verschwinden sollte. In einigen Fällen ist dies jedoch nicht der Fall und es ergeben sich dort relativ kleine positive oder negative Drucke. Diese entstehen als Folge der Abrundung der letzten Stelle in den Lösungsparametern [4] (x_0 und k) sowie aus dem Grunde, dass der Druck, der sich als Differenz grosser Zahlen ergibt auf eine relativ kleine Änderung der Lösungsparameter sehr empfindlich ist.

In der Tabelle 5 sind für Ar die einzelnen Glieder von (3), d. h. der Nullpunktsdruck $P_n = \frac{2}{3} \kappa_k \varrho_0^{5/3}$, der aus dem Austausch resultierende Druck $P_a = -\frac{1}{3} \kappa_a \varrho_0^{4/3}$ und der aus der Korrelation entstehende Druck $P_k = -\frac{1}{3} \lambda_c \varrho_0^{4/3}$ als Funktionen des relativen Volumens V/V_0 angegeben und in Fig. 2 ist der Betrag dieser Druckanteile zusammen mit dem Gesamtdruck als Funktion des relativen Volumens auch graphisch dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass der aus der Korrelation resultierende Druckanteil bei kleiner Kompression von der gleichen Grössenordnung ist wie der Gesamtdruck.

ANHANG

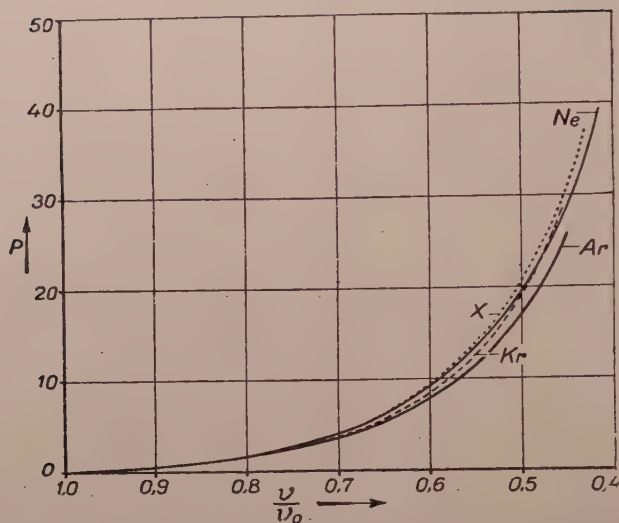


Fig. 1. Der Druck P als Funktion des relativen Volumens V/V_0 für die Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X am absoluten Nullpunkt der Temperatur

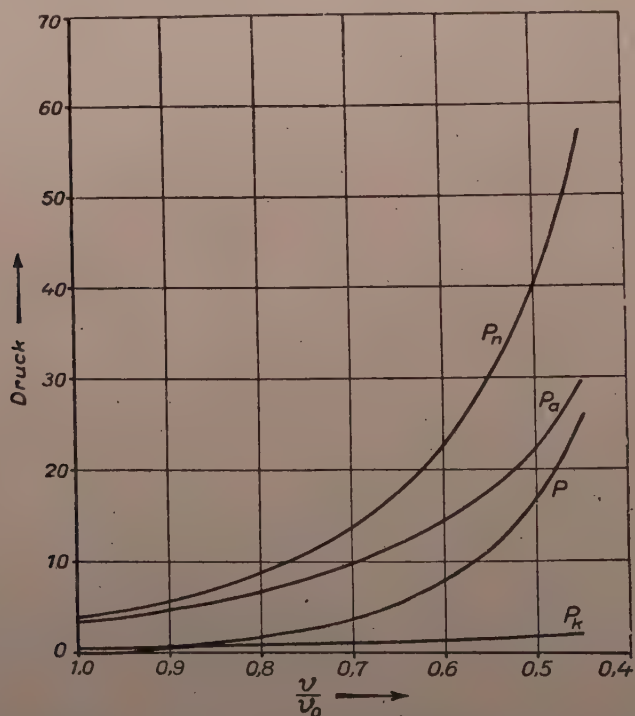


Fig. 2. Die Druckanteile P_n , P_a und P_k , sowie der Gesamtdruck P als Funktion des relativen Volumens V/V_0 für Ar am absoluten Nullpunkt der Temperatur

TABELLE 1

Zusammenhang zwischen dem Druck P und dem Volumen V für Ne beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. R in a_0 -, V in a_0^3 - und P in 10^{10} dyn/cm².
Einheiten

x_0	R	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	P
8,00	3,53	184	0,0247
7,95	3,50	180	0,0966
7,90	3,48	177	0,177
7,85	3,46	174	0,266
7,80	3,44	170	0,383
7,75	3,42	167	0,493
7,70	3,39	164	0,636
7,60	3,35	158	0,957
7,50	3,31	151	1,34
7,40	3,26	145	1,82
7,30	3,22	140	2,41
7,20	3,17	134	3,11
7,10	3,13	128	4,01
7,00	3,09	123	5,03
6,50	2,87	98,5	14,4
6,00	2,64	77,5	37,7
5,50	2,42	59,7	94,7
5,00	2,20	44,9	238
4,50	1,98	32,7	596

TABELLE 2

Zusammenhang zwischen dem Druck P und dem Volumen V für Ar beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. R in a_0 -, V in a_0^3 - und P in 10^{10} dyn/cm².
Einheiten

x_0	R	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	P
11,10	3,90	248	-0,0180
11,05	3,88	244	+0,0295
11,00	3,86	241	0,0813
10,95	3,84	238	0,149
10,90	3,83	234	0,211
10,85	3,81	231	0,291
10,80	3,79	228	0,364
10,75	3,77	225	0,425
10,70	3,75	222	0,507
10,60	3,72	216	0,708
10,50	3,68	210	0,939
10,40	3,65	204	1,20
10,30	3,61	198	1,51
10,20	3,58	192	1,84
10,10	3,54	187	2,28
10,00	3,51	181	2,75
9,50	3,33	155	6,27
9,00	3,16	132	12,9
8,50	2,98	111	25,8

TABELLE 3

Zusammenhang zwischen dem Druck P und dem Volumen V für Kr beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. R in a_0 , V in a_0^3 und P in 10^{10} dyn/cm². Einheiten

x_0	R	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	P
15,50	4,23	318	0,0000
15,45	4,22	315	0,0243
15,40	4,21	312	0,0691
15,35	4,19	309	0,0969
15,30	4,18	306	0,147
15,25	4,17	303	0,178
15,20	4,15	300	0,234
15,10	4,13	294	0,330
15,00	4,10	288	0,436
14,90	4,07	283	0,585
14,80	4,04	277	0,717
14,70	4,02	271	0,860
14,60	3,99	266	1,06
14,50	3,96	260	1,23
14,00	3,82	234	2,60
13,50	3,69	210	4,98
13,00	3,55	188	8,95
12,50	3,41	167	15,5
12,00	3,28	148	25,9

TABELLE 4

Zusammenhang zwischen dem Druck P und dem Volumen V für X beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. R in a_0 , V in a_0^3 und P in 10^{10} dyn/cm². Einheiten

x_0	R	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	P
18,55	4,40	357	-0,0080
18,50	4,39	354	+0,0205
18,45	4,38	351	0,0503
18,40	4,36	348	0,0875
18,35	4,35	345	0,121
18,30	4,34	342	0,162
18,25	4,33	340	0,199
18,20	4,32	337	0,241
18,10	4,29	331	0,331
18,00	4,27	326	0,430
17,90	4,25	320	0,547
17,80	4,22	315	0,670
17,70	4,20	310	0,810
17,60	4,17	305	0,962
17,50	4,15	299	1,128
17,00	4,03	275	2,23
16,00	3,79	229	6,59
15,00	3,56	189	16,2
14,00	3,32	153	37,0

TABELLE 5

Die Druckanteile P_n , P_a und P_k , sowie der Gesamtdruck P für verschiedene Atomvolumina für Ar beim absoluten Nullpunkt der Temperatur. Die Atomvolumina in \AA^3 -, die Drucke in 10^{10}dyn/cm^2 - Einheiten

V	P_n	$-P_a$	$-P_k$	P
248	3,583	3,184	0,417	-0,018
244	3,793	3,332	0,431	+0,030
241	4,013	3,486	0,446	0,081
238	4,288	3,676	0,463	0,149
234	4,528	3,839	0,478	0,211
231	4,829	4,042	0,496	0,291
228	5,092	4,217	0,511	0,364
225	5,312	4,363	0,524	0,425
222	5,595	4,548	0,540	0,507
216	6,258	4,974	0,576	0,708
210	6,979	5,427	0,613	0,939
204	7,763	5,910	0,651	1,202
198	8,62	6,42	0,69	1,51
192	9,54	6,97	0,73	1,84
187	10,71	7,65	0,78	2,28
181	11,90	8,32	0,83	2,75
155	19,94	12,57	1,10	6,27
132	33,3	18,9	1,5	12,9
111	56,8	29,1	1,9	25,8

LITERATUR

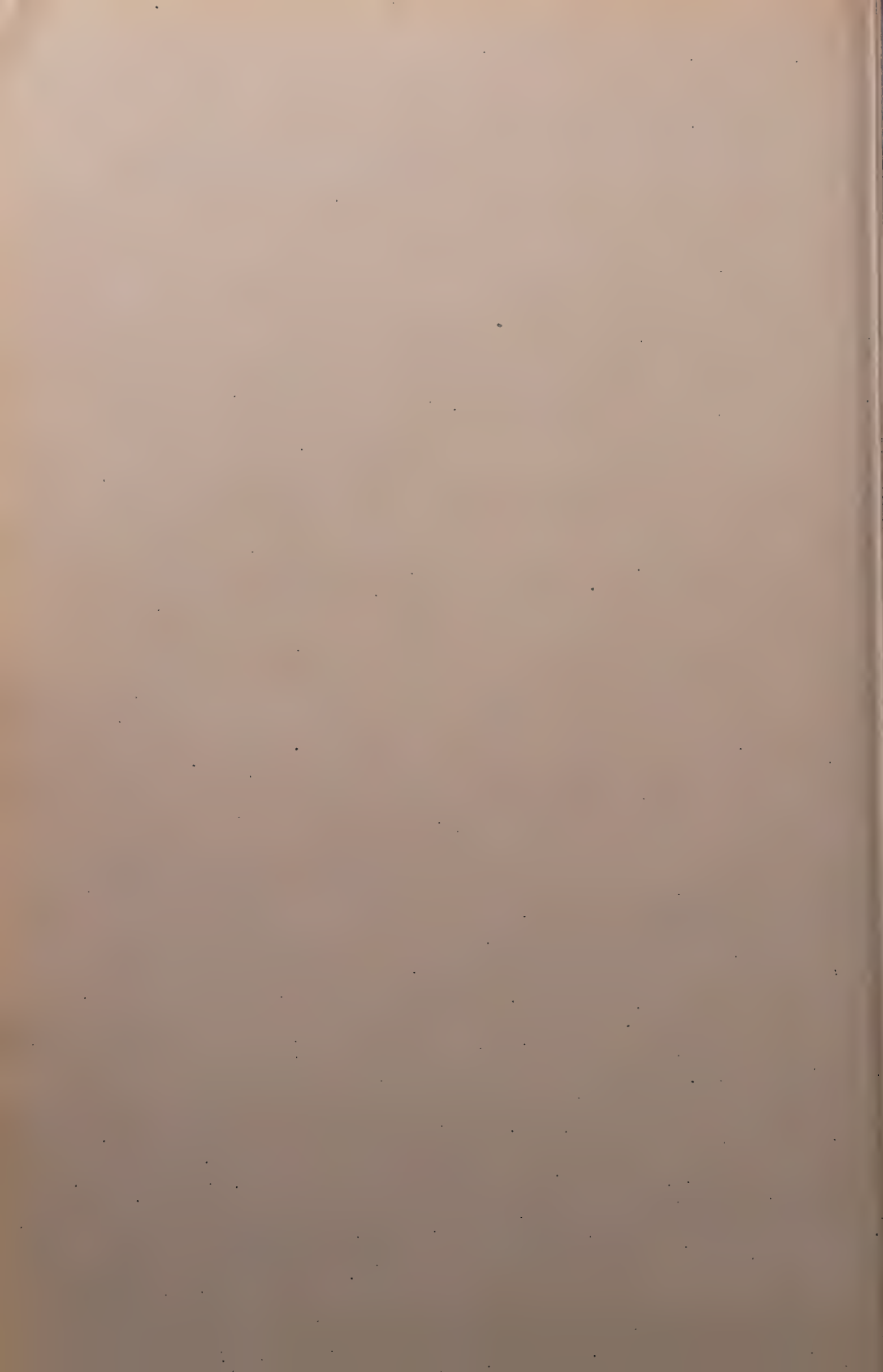
1. Man vgl. z. B. P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S.337 ff., Springer, Wien, 1949.
2. Man vgl. z. B. P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 98, Springer, Wien, 1949.
3. P. Gombás, Acta Phys. Hung., 5, 123, 1955. Die in dieser Arbeit mit r_0 bezeichnete Grösse ist mit der Grösse R der vorliegenden Arbeit identisch.
4. P. Gombás, Acta Phys. Hung., 5, 123, 1955.

ОБ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ Ne, Ar, Kr и X ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

П. ГОМБАШ и О. КУНВАРИ

Резюме

На основе расширенной обменом и корреляцией статистической атомной модели выродим уравнение состояния атомов инертных газов Ne, Ar, Kr и X, т.е. величину объема как функцию давления при температуре абсолютного нуля.



ÜBER DIE ABZÄHLUNG DER EIGENWERTE DER SCHRÖDINGER-GLEICHUNG IM BEGRENZTEN GEBIETE

Von

T. TIETZ

NICOLAS COPERNICUS UNIVERSITÄT, TORUN, POLEN

(Eingegangen : 6. VI. 1954.)

In dieser Arbeit werden wir die Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung in begrenztem Gebiete abzählen. Es ist bekannt, dass die Arbeit von *Sommerfeld* und *Welker* [1] auf diesem Gebiete grundlegend ist. In neuester Zeit hat *Rubinowicz* [2] in verschiedenen Arbeiten die bekannte Methode von *Sommerfeld* vereinfacht. *Rubinowicz* hat gezeigt, dass die Lösung des Eigenwertproblems der selbstadjungierten Differentialgleichung

$$\frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{df}{dx} \right) - (q(x) - \lambda q(x)) f = 0 \quad (1)$$

sich in vielen Fällen in folgender Form schreiben lässt*

$$f(x) = p^{-1/2} \xi^a \exp. (-\xi/2) {}_1F_1(a', c', \xi),$$

$$-\infty < \xi < +\infty$$

oder

$$f(x) = p^{-1/2} \xi^a (1 - \xi)^\gamma {}_2F_1(a, b, c, \xi),$$

$$-1 < \xi < +1,$$

wo

$$\xi = w x^h.$$

${}_1F_1$ ist die konfluente hypergeometrische Funktion

$${}_1F_1(a', c', x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a' (a' + 1) \dots (a' + n - 1)}{c' (c' + 1) \dots (c' + n - 1)} \frac{x^n}{n!}, \quad (3)$$

$$-\infty < x < +\infty$$

* a, γ, κ , sind Konstanten.

und ${}_2F_1$ ist die hypergeometrische Funktion (Gaussche Reihe)

$${}_2F_1(a, b, c, x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a(a+1) \dots (a+n-1) b(b+1) \dots (b+n-1)}{c(c+1) \dots (c+n-1)} \frac{x^n}{n!}. \quad (4)$$

h bedeutet in (2) eine ganze positive Zahl. Neuerdings hat *Dingle* [3] die Schrödinger-Gleichung in begrenztem Gebiete betrachtet. Hier werden wir dieses Problem von anderer Seite betrachten. Wir werden ganz allgemein in den Fällen, wenn die Lösung der Schrödinger-Gleichung sich durch (2) darstellen lässt die Gesamtheit der Nullstellen der konfluenten hypergeometrischen Reihe (3) und der hypergeometrischen Reihe (4) angeben. Die Gesamtheit [4] der Nullstellen gibt uns zugleich die Gesamtheit der Eigenwerte. Die reellen Nullstellen der konfluenten hypergeometrischen Reihe (3) wurden zuerst durch *A. Kienast* [5] dann durch *Tricomi* [6] und *Skovgaard* [7] untersucht. Neuerdings hat der Autor [8] dieser Arbeit dieses Problem ganz einfach gelöst. Im Grunde reduziert sich alles auf die Tatsache, dass die Funktionen

$$\begin{aligned} & {}_1F_1(a', c', x); \quad \frac{a'}{c'} {}_1F_1(a' + 1, c' + 1, x); \quad - \frac{a' + 1}{c'(c' + 1)} {}_1F_1(a' + 2, c' + 2, x) \\ & - \frac{a'(a' + 1)}{c'(c' + 1)(c' + 2)} {}_1F_1(a' + 3, c' + 3, x); \quad \frac{(a' + 1)(a' + 3)}{c'(c' + 1)(c' + 2)(c' + 3)} \\ & {}_1F_1(a' + 4, c' + 4, x) \end{aligned} \quad (5)$$

eine Sturmsche Kette bilden. Freilich gibt es in diesem Falle in der Literatur genügend Ansätze für eine lückenlose Anzählung der reellen Nullstellen von $F(a', c', x)$. In folgenden Fällen

- 1) $a' > 0$; $c' < 0$
- 2) $-m < a' < -m + 1$; $-m < c' < -m + 1$, (6)
- 3) $a' = 0$,
- 4) $a' = -1, -2, -3$, $c' < a' + 1$

hat die konfluente hypergeometrische Funktion ${}_1F_1(a', c', x)$ im Intervall $0 \leq x < \infty$ keine Nullstellen. Aus den oben erwähnten zwei letzten Arbeiten ist zu entnehmen, dass bloss in den folgenden Fällen die konfluente hypergeometrische Reihe ${}_1F_1(a', c', x)$ im Intervalle $0 \leq x < \infty$ Nullstellen haben kann

- 1) $-n \leq a' < -n + 1$; $c' > 0$,
- 2) $-(n + m) \leq a' < -(n + m) + 1$; $-m < c' < -m + 1$, (7)
- 3) $a' > 0$,
- 4) $-m < a' < -m + 1$; $-(n + m) < c' < -(n + m) + 1$

bedeutet in den letzten Formeln (7) eine positive ganze Zahl. In den Fällen (7,1) und (7,2) hat die konfluente hypergeometrische Reihe ${}_1F_1(a', c', x)$ genau positive einfache Nullstellen, und in den Fällen (6,3) und (6,4) hat diese Reihe eine Nullstelle oder keine, je nachdem n eine ganze positive ungerade Zahl oder eine ganze positive gerade Zahl ist. In allen anderen Fällen hat die konfluente hypergeometrische Reihe ${}_1F_1(a', c', x)$ keine Nullstellen. Es handelt es sich vor allem um die Bestimmung der Anzahl der positiven Nullstellen von ${}_1F_1(a', c', x)$, weil der Kummerschen Formel

$${}_1F_1(a', c', x) = e^x {}_1F_1(c' - a', c', -x) \quad (8)$$

folgt die Anzahl der negativen Nullstellen von ${}_1F_1(a', c', x)$ gleich der Anzahl der positiven Nullstellen von ${}_1F_1(c' - a', c', x)$ ist.

Um den Fall der hypergeometrischen Reihe (Gaussche Reihe) ${}_2F_1(a, b, c)$ zu betrachten, führen wir zuerst die Bezeichnungen λ, μ, ν ein. λ sei die letzte Zahl der Reihe 1, 2, 3, ... für welche $a + \lambda$ positiv wird, so dass in der Reihe

$$a, a + 1, a + 2, \dots, a + \lambda - 1, a + \lambda \quad (9)$$

$a + \lambda - 1$ das letzte negative Glied ist. Die entsprechenden Bedeutungen haben μ und ν in Bezug auf b und c haben. Die Diskussion der verschiedenen Fälle, wie Klein [9] und Hurwitz [10] gezeigt haben, ergibt die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Resultate:

	a	b	c	N
I	+	+	—	$\frac{1 - (-1)^\nu}{2}$
II	+	—	+	μ
III	+	—	—	$\frac{\mu - \nu}{2}$ für $\mu \geq \nu$ $\frac{1 - (-1)^{\mu + \nu}}{2}$ für $\mu \leq \nu$
IV	—	—	—	$\frac{1 - (-1)^{\lambda + \mu + \nu}}{2}$

bezeichnet in (10) die Zahl der Nullstellen. Wie diese Tabelle aufzufassen ist, erhellt folgendes Beispiel. Sind zum Beispiel die Elemente a, b, c sämtlich negativ (Fall IV der Tabelle), so verschwindet ${}_1F_1(a, b, c, x)$ zwischen 0 und 1 kein Mal oder ein Mal, je nachdem $\nu + \lambda + \mu$ gerade oder ungerade ist.

Als erstes Beispiel betrachten wir den Fall eines Elektrons in einer Coulombschen Felde. Wie bekannt haben wir in diesem Falle die folgende Schrödinger-Gleichung

$$\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{df}{dx} \right) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{x} \right) - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] f = 0, \quad (1)$$

wo μ die Elektronenmasse und E die Energieparameter bezeichnet, Ze ist die Kernladung, \hbar wie üblich bezeichnet die Plancksche Konstante und l die Quantenzahl. Die bekannte Lösung in diesem Falle ist

$$f = x^l \exp. \left(-\frac{\kappa x}{2} \right) {}_1F_1(-a, 2l+2, \kappa x), \quad (11)$$

wo

$$\frac{2\mu E}{\hbar^2} = -\frac{\kappa^2}{4}, \quad \kappa = \frac{2}{(a+l+1)a_1}, \quad a_1 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2 Z}.$$

Aus (12) und (7) ist unmittelbar zu entnehmen, dass die konfluente hypergeometrische Reihe ${}_1F_1(-a, 2l+2, \kappa x)$ wegen (7,1) s Nullstellen haben muss, wenn

$$-s \leq -a < -s+1. \quad (12)$$

Wenn $x \rightarrow \infty$, muss a aus Normierungsgründen eine positive ganze Zahl sein, also

$$a = s. \quad (13)$$

Die Formel (14) gibt uns die bekannten Eigenwerte für den Fall des Wasserstoffatoms.

Als zweites Beispiel betrachten wir den Fall des anharmonischen Oszillators. Die Potentialfunktion ist wie bekannt [11] in diesem Falle von folgender Form

$$V(x) = D(e^{-2a(x-x_0)} - 2e^{-a(x-x_0)}). \quad (14)$$

Hier bedeutet x_0 den Gleichgewichtszustand der Atome. Der zu x_0 gehörige Wert des Potentials ist $-D$, a ist der Parameter. Für den Fall der Quantenzahl $l=0$ haben wir das Problem des linearen Oszillators, also bleibt für die Energie E der Oszillationsbewegung folgende Differentialgleichung

$$\frac{d^2 f}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{df}{dz} + \frac{2M}{a^2} \left(\frac{E}{z^2} + \frac{2D}{z} - D \right) f = 0,$$

wo

$$z = e^{-a(x-x_0)}, \quad (15)$$

und M die reduzierte Masse des Moleküls bedeutet. Mit der Abkürzung

$$\eta = a^{-1} \sqrt{2MD}, \quad \beta = a^{-1} \sqrt{-2ME} \quad (17)$$

schreibt sich unsere Differentialgleichung (16) in folgender Form

$$\frac{d^2 f}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{df}{dz} + \left(-\frac{\beta^2}{z^2} + \frac{2\eta}{z} - \eta^2 \right) f = 0, \quad (18)$$

und schliesslich haben wir für die Funktion f

$$f = x^\beta e^{-r/2} {}_1F_1(\beta - \eta + 1/2, 2\beta + 1, r), \quad (19)$$

$$r = 2\eta z.$$

Wir sehen, dass in diesem Falle wieder (7,1) gilt, also hat die konfluente hypergeometrische Reihe ${}_1F_1(\beta - \eta + 1/2, 2\beta + 1, z)$, s Nullstellen, wenn

$$-s \leq \beta - \eta + 1/2 < -s + 1. \quad (20)$$

Für $x \rightarrow \infty$ muss die konfluente hypergeometrische Reihe abbrechen, damit f endlich bleibt, also

$$\beta - \eta + 1/2 = -s, \quad s = 1, 2, 3, \dots \quad (21)$$

In dem letzten Falle bekommen wir die bekannten Eigenwerte. Wir sehen, dass im Falle der Schrödinger-Gleichung im begrenzten Gebiete die Formeln (7) und (10) uns die Gesamtheit der Eigenwerte abzählen. In vielen Arbeiten der Quantenmechanik wird verlangt, dass die Wellenfunktion für $r = r_0$ verschwindet. Wie bekannt macht die Randbedingung das Spektrum diskret. Um die Frage zu beantworten, wann diese Randbedingung sicher erfüllt ist, schreiben wir zuerst die Schrödinger-Gleichung in folgender Form

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) r^2 - l(l+1) \right] R = 0. \quad (22)$$

An Stelle von R in (22) führen wir die Funktion $\Phi = rR$ ein, dann erhalten wir, wie bekannt, folgende Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \Phi}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - V) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \Phi = 0. \quad (23)$$

Die Randbedingung $\Phi(r_0) = 0$ ist sicher erfüllt und das Spektrum diskret, wenn $V(r)$ folgende Bedingung erfüllt [12]

$$\frac{2m}{\hbar^2} V + \frac{l(l+1)}{r^2} \geq A - \frac{1}{4r^2}. \quad (24)$$

Die Bedingung (24) muss für eine beliebige Konstante A und beliebig kleinen r gelten. Wenn (24) erfüllt ist, gibt uns die Randbedingung $\Phi(r_0) = 0$ $N + 1$ Eigenwerte ($N + 1$ Nullstellen), N eine positive ganze Zahl.

Ich bin Herrn Prof. Dr. R. B. Dingle für die Durchsicht meines Manuskriptes sowie für wertvolle Kritik und Ratschläge sehr verpflichtet.

LITERATUR

1. A. Sommerfeld u. H. Welker, Ann. d. Physik, **32**, 56, 1938.
2. A. Rubinowicz, Proc. Phys. Soc., **63**, 766, 1950.
3. P. B. Dingle, Proc. Camb. phil. Soc., A, **49**, 1003, 1953.
4. E. C. Titchmarsh, Eigenfunction Expansions associated with Second-Order Differential Equations, Chapter VII, Clarendon Press, Oxford, 1950.
5. A. Kienast, Untersuchungen über die Lösungen der Differentialgleichungen, Denkschr. Schweiz. naturforsch. Ges., **57**, 247, 1921.
6. F. G. Tricomi, Math. Z., **52**, 669, 1950.
7. H. Skovgaard, Math. Z., **58**, 448, 1953.
8. T. Tietz, Il Nuovo Cimento, **12**, 449, 1954. Erscheint in Kürze in Wiad. Mat.
9. F. Klein, Math. Annalen, **37**, 435, 1890.
10. A. Hurwitz, Math. Annalen, **38**, 435, 1891.
11. H. Hellman, Einführung in die Quantenchemie, S. 290, Leipzig, 1937.
12. D. B. Sears, Journal Math. Soc., London, **26**, 205, 1949.

DIE KOMPLEXEN LÖSUNGEN DER SCHRÖDINGER- GLEICHUNG UND DIE WKB-METHODE

Von

I. LENTEI

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER KOSSUTH-UNIVERSITÄT, DEBRECEN

(Eingegangen : 8. III. 1955.)

1. Die Schrödinger-Gleichung der eindimensionalen Eigenwertprobleme lautet :

$$f'' + \frac{p^2}{\hbar^2} f = 0, \quad (1)$$

wo

$$p^2 = 2m(E - V) \quad (2)$$

den klassischen Impuls bedeutet.

Die WKB-Methode leitet die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung von zwei komplexen Lösungen her. Diese Lösungen haben die folgende Form :

$$\varphi = \exp \pm \frac{i}{\hbar} \int y dx, \quad (3)$$

wo y folgende Riccati-Gleichung befriedigt :

$$\frac{\hbar}{i} y' + y^2 - p^2 = 0. \quad (4)$$

Zerlegt man y in einen reellen und einen imaginären Teil, so erhält man :

$$y = u + \frac{\hbar}{i} v. \quad (5)$$

Bei Einsetzung des Ausdruckes (5) in Gl. (4) gelangt man zu zwei reellen Gleichungen :

$$\left. \begin{aligned} u' + 2uv &= 0, \\ \hbar^2(v^2 + v') + p^2 - u^2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die Eigenfunktion lässt sich dann in der Form

$$f = \frac{a}{u^{1/2}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int u dx + \delta \right) \quad (7)$$

schreiben, wenn u laut Young [1] die nachstehende Quantenbedingung befriedigt :

$$\int_a^\beta u \, dx = k\hbar\pi, \quad k = 1, 2, \dots \quad (8)$$

(Hier sind a und β die Grenzpunkte des quantenmechanischen Bereichs, wobei für den Grundzustand $k = 1$ gilt.) Die Gl. (8) ermöglicht die Bestimmung der Energieeigenwerte.

In einer früheren Arbeit wurde von Fényes [2] nachgewiesen, dass die Divergenzschwierigkeiten der WKB-Methode daher stammen, dass bei dieser Methode für y folgende Reihenentwicklung gebräuchlich ist :

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} y_n \left(\frac{\hbar}{i} \right)^n, \quad (9)$$

obwohl die Möglichkeit dieser Reihenentwicklung im allgemeinen nicht besteht. Die in der WKB-Methode eine wichtige Rolle spielende Funktion u kann man nämlich im allgemeinen nicht durch eine Reihenentwicklung nach \hbar erhalten, da sie an der Stelle $\hbar = 0$ eine wesentliche Singularität aufweist.

Da bisher von keinem einzigen konkreten Problem eine komplexe Lösung bekannt ist,* machten wir es uns zur Aufgabe, diese Lösung für den Fall einiger zur Anwendung der WKB-Methode herangezogener Probleme (linearer Oszillators, H-Atom) zu gewinnen, d. h. u und y zu bestimmen. Kennt man diese Funktionen, so kann man nämlich konkret feststellen, inwieweit die Heranziehung der Reihenentwicklung (9) berechtigt war. Gleichzeitig wird man auch einen Anhaltspunkt für die Art und Weise gewinnen, in der sich die Schwierigkeiten der Methode überwinden lassen.

2. Im Falle eines linearen Oszillators gilt für den Grundzustand

$$p^2 = 2\pi\hbar m\nu - (2\pi m\nu)^2 x^2.$$

Die gesuchten komplexen Lösungen wird man z. B. folgendermassen ermitteln können : man sucht für die auf y bezügliche Riccati-Gleichung eine partikuläre Lösung ; wie bekannt, lässt sich dann die allgemeine Lösung mit Hilfe von zwei Quadraturen gewinnen. Eine partikuläre Lösung für Gl. (4) ist in diesem Fall

$$y_1 = 2\pi m \, ix.$$

Führt man die Integration durch und zieht man Gl. (5) in Betracht, so ergibt sich

$$u = \hbar \frac{C e^{\frac{\alpha x^2}{2}}}{1 + (C \int e^{\frac{\alpha x^2}{2}} dx + C')^2}, \quad \alpha = \frac{4\pi m\nu}{\hbar}. \quad (10)$$

* L. Young gibt in seiner angeführten Arbeit eine graphische Lösung für den Fall eines Oszillators.

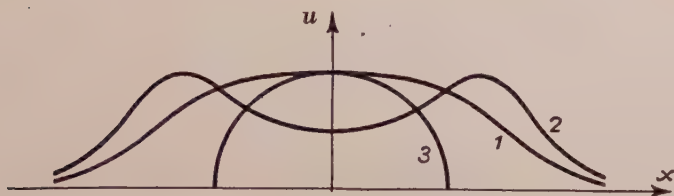


Abb. 1. Der Ablauf von $u(x)$ beim Grundzustand des Oszillators in den Fällen: (1) $C = 1$, $C' = 0$ und (2) $C = 1/2$, $C' = 0$, verglichen mit (3) $p(x)$

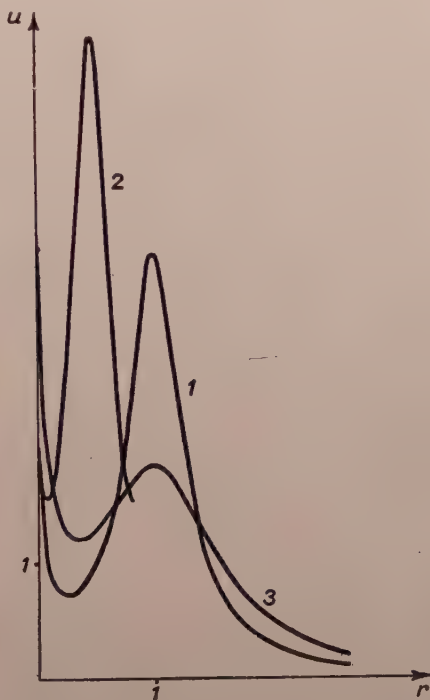


Abb. 2. Der Ablauf von $u(r)$ beim Grundzustand des H-Atoms, in den Fällen (1) $C = 1/2$, $C' = 1,25$; (2) $C = 1/2$, $C' = 0,82$ und (3) $C = 1/4$, $C' = 0,629$. (r ist in atomaren Längeneinheiten angegeben.)

Im Grundzustand des H-Atoms gelangt man auf ähnliche Weise zu

$$u = \hbar \frac{C \frac{e^{2kr}}{r^2}}{1 + \left(C \int \frac{e^{2kr}}{r^2} dr + C' \right)^2}, \quad = \frac{mZ\varepsilon^2}{\hbar^2}. \quad (11)$$

Aus den Gln. (10) und (11) können folgende Feststellungen gemacht werden:

1. Die auf u bezügliche Quantenbedingung (8) besitzt im Falle jedes endlichen $C \neq 0$ und C' Gültigkeit. Integriert man nämlich Gl. (10) bzw. (11), so erhält man:

$$S(x) = \int_a^x u \, dx = \hbar \left[\arctan \left(C \int e^{\frac{\alpha x^2}{2}} dx + C' \right) + \frac{\pi}{2} \right],$$

$$S(r) = \int_a^r u \, dr = \hbar \left[\arctan \left(C \int \frac{e^{2kr}}{r^2} dr + C' \right) + \frac{\pi}{2} \right].$$

Ferner ist in beiden Fällen

$$S(\beta) - S(\alpha) = \hbar \pi$$

u. zw. unabhängig von C und C' . Natürlich ist auch die Gl. (7) invariant gegenüber der beliebigen Wahl von $C \neq 0$ und C' . Der Ablauf von u bei der Wahl von verschiedenen Parameterpaaren C, C' ist in Abb. 1 bzw. 2 dargestellt.

2. u bzw. y besitzt bei $\hbar = 0$ eine wesentliche Singularität.

3. In beiden untersuchten Fällen ist

$$u = \frac{Cg}{1 + (C \int g \, dx + C')^2},$$

$$S = \hbar \arctan (C \int g \, dx + C'),$$

wo

$$g = 1/f^2,$$

wenn f die Eigenfunktion ist.

4. Da der Ausdruck (5) nach Gl. (6) auch in der Form

$$y = u - \frac{1}{2} \frac{\hbar}{i} \frac{u'}{u}$$

geschrieben werden kann, lautet die der Quantenbedingung (8) entsprechende Quantenbedingung für y (übertragen auf die komplexe x -Ebene):

$$\oint y \, dx = (k - \frac{1}{2}) \hbar.$$

An dieser Stelle sei Dozenten I. Fényes für seine Unterstützung der besten Dank der Verfasserin ausgesprochen.

LITERATUR

1. L. A. Young, Phys. Rev., **38**, 1612, 1931.
2. I. Fényes, Acta Phys. Hung., **4**, 133, 1954.

ZUR FRAGE DER STREUUNG VON PHOTONEN AN NEUTRINOS

Von

G. MARX

INSTITUT FÜR PHYSIK DER ROLAND-EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Eingegangen: 3. V. 1955.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit erörtert *Neugebauer* [1] die Möglichkeit, dass die Lichtstreuung an Neutrinos eventuell unter astronomischen Verhältnissen von Bedeutung ist. Das im nachstehenden gesteckte Ziel ist nun zu untersuchen, ob im gegenwärtigen Rahmen der Quantentheorie ein solcher Effekt zustande kommen kann. Angesichts der Tatsache, dass die Neutrinos keine elektrische Ladung haben, kann nicht von einer unmittelbaren Wechselwirkung die Rede sein. Dagegen können neutrale Teilchen so mit den



Abb. 1

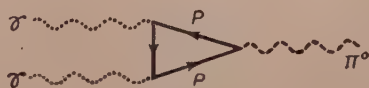


Abb. 2



Abb. 3

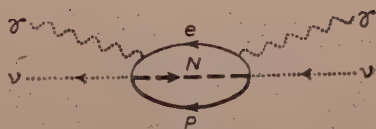


Abb. 4

Photonen in Wechselwirkung treten, dass sie das Elektronen- oder Protonenvakuum polarisieren und dass dabei der hervorgerufene Strom die Photonen absorbiert oder emittiert. Beispiele für einen solchen Prozess sind die Streuung von Photonen an Photonen (Abb. 1) oder der Zerfall des neutralen π -Mesons in Photonen (Abb. 2).

Das Neutrino kann durch die beim β -Zerfall bekannt gewordene Fermische Wechselwirkung im Nukleonvakuum eine Polarisierung hervorrufen (Neutrino-Eigenenergie-Graph, Abb. 3). An den hier auftretenden virtuellen geladenen Teilchen, am Elektron oder Proton, kann die Streuung des Photons erfolgen (eine der Möglichkeiten ist in Abb. 4 dargestellt). Der sich aus der Kombination der Neutrino-Eigenenergie-Erscheinung und des Compton-Effekts ergebenden

Prozess setzt sich aus zwei Fermischen Wechselwirkungen und zwei elektromagnetischen Wechselwirkungen zusammen und ist daher dem Wirkungsquerschnitt $e^4 f^4$ proportional. Das erste nicht verschwindende Matrixelement erhält man nach den bekannten Methoden der Quantentheorie in der vierten Näherung der Perturbationsrechnung. Aus der Struktur des 4. Graphen folgt, dass in der S -Matrix in dieser niedrigsten Näherung eine kubische Divergenz auftritt, die durch die Abschneidung der virtuellen Teilchenimpulse auf einer der Comptonschen Wellenlänge entsprechenden Wellenlänge behoben werden kann. (Dieses Verfahren hatte in anderen Fällen, so beim π^0 -Zerfall, Resultate gezeitigt, deren Grössenordnung mit den empirischen Ergebnissen ziemlich gut übereinstimmte; daher ist die Annahme gestattet, dass es auch hier zur Abschätzung der Grössenordnung des Wirkungsquerschnittes geeignet ist.) Als Ergebnis der Berechnung erhält man, dass der ungefähre Wert des Wirkungsquerschnittes der Streuung des Photons an Neutrinos 10^{-60} cm^2 beträgt. Dies weicht nicht stark vom Wert des Wirkungsquerschnittes der Streuung der sichtbaren Lichtquanten aneinander ab.

1]. T. Neugebauer, Acta Phys. Hung., 4, 31, 1954.

Grimsehl :

Lehrbuch der Physik

XV. Auflage. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1954. Herausgegeben von Prof. Dr W. Schallreuter, Universität Greifswald. I. Band. 622 Seiten, 722 Abbildungen.

Das Lehrbuch der Physik von *Grimsehl* ist ein Buch, das nicht nur die Studierenden während ihrer Universitätsjahre begleitet, sondern auch später, das ganze Leben lang, ein guter Freund bleibt. Denn manche unserer Bücher, an die wir uns häufig um Rat wenden, sind gute Freunde. Doch nicht nur die Universitätshörer und das Lehrpersonal der Physik benutzen dieses Buch, sondern auch die praktizierenden Ingenieure und Konstrukteure, die sich in ihrer Praxis auch mit der physikalischen Seite ihrer Probleme befassen müssen.

Das Buch baut mit didaktisch richtigem Gefühl das Begriffssystem der Physik auf die Erfahrung auf. Das war der Ausgangspunkt bei der ersten Auflage und die neueren Auflagen bauten dementsprechend die Entwicklung der Physik in das bereits gegebene Gerüst ein. Auch die neueste — XV. — Auflage weicht nicht von diesem bewährten System ab. Die eine grundlegende Änderung, mit der die Anforderungen der Entwicklung berücksichtigt werden, ist die Einführung des Vektorbegriffes und die Umstellung des ganzen Buches auf die Vektorrechnung. Es ist äusserst wichtig, dass die Studierenden schon von allem Anfang ihrer Universitätsjahre an mit dieser Disziplin vertraut werden, weil dadurch diese Darstellungsweise sozusagen in ihr Blut übergeht. Und um die anfänglichen Schwierigkeiten bei den Hörern besser beheben zu können, werden am Ende des Buches in einem Anhang die Algebra der elementaren Vektorrechnung und ein Abriss über das Rechnen mit kleinen Grössen gegeben.

Die Gliederung des Stoffes in Kapitel und Paragraphen hat sich auch in der neuesten Auflage nicht geändert. Dennoch ermöglichen neben dem sorgfältigen Einbau des durch die Entwicklung gegebenen neuen Stoffes die disziplinierte Neuformulierung des alten Stoffes und die reichliche Anwendung des kleingesetzten Textes, dass der I. Band der XV. Auflage statt der 684 Seiten desselben Bandes der XIII. Auflage bloss 622 Seiten umfasst. In jedem Kapitel, in jedem Paragraphen gibt es Änderungen, ohne dass der ursprüngliche Geist und die didaktischen Gesichtspunkte des Buches dadurch berührt würden.

»Die Bewegung mit Reibung und Übertragung der Kraft«, die in der XIII. Auflage im VII. Kapitel behandelt werden, wurden in der XV. Auflage als IV. Kapitel behandelt. Hierdurch wird eine Verdichtung des Stoffes erzielt, da sich dieses Kapitel somit unmittelbar an die allgemeine Behandlung der Dynamik anschliesst.

Die Einführung der harmonischen Bewegung erfolgt durch die Projektion des eine gleichmässige Kreisbewegung ausführenden Massenpunktes auf den Kreisdurchmesser. Dieses alte Verfahren birgt mathematische Vorteile in sich. Experimentell wäre es vielleicht zweckmässiger, die Schwingung eines durch eine elastische Kraft (Feder) bewegten Massenpunktes vorzuführen und hervorzuheben, dass wenn die durchlaufene Bahn als Funktion der Zeit aufgezeichnet wird, die Elongation in Sinusform beschrieben werden kann, und dadurch zu bestätigen, dass eine solche natürliche Schwingung mit der Bewegung der Projektion des sich auf dem Kreise bewegenden Punktes übereinstimmt. Nach dieser Vorbemerkung könnte die ganze Behandlung dieses Kapitels bleiben, wie sie ist. Diese Vorbemerkung wäre aber deswegen notwendig, damit dem Studierenden klar werde, dass es sich um eine in der Natur häufig vorkommende Bewegung handelt und dass die gelegentliche mathematisch einfache Behandlungsweise lediglich der besseren Anschaulichkeit halber gewählt wird.

Das Kapitel über die Akustik wurde wesentlich erweitert, es umfasst im Vergleich zu den 54 Seiten der alten Auflage 60 Seiten in der neuen. Diese Zunahme der Seitenzahl vermittelt indessen kein adäquates Bild jener begrifflichen Erweiterung, die das Buch dadurch gewonnen

hat, dass die Schallfeldgrössen und ihre Messung in den Stoff aufgenommen wurden. Hier werden also die Begriffe der modernen Akustik erörtert, wie Schallaus Schlag, Schallschnelle, Bewegungsamplitude und Geschwindigkeitsamplitude, ferner Schalldichte, Schallstärke, Druckamplitude, Schalldruck, Schallstrahlungsdruck, Schalleistung, und hier wird die Messung dieser Grössen beschrieben.

Die Eigenschaften und Wirkungen des Ultraschalls werden durch ein reiches Bildmaterial illustriert.

Hier hätte man vielleicht einige Seiten der Erscheinung der Schallabsorption, ihren Kennwerten und den Grundbegriffen ihrer Anwendung im Bauwesen widmen können.

Auch das Bildmaterial des Buches erfuhr in zahlreichen Fällen eine Auffrischung. Die Herausgabe der neuesten Auflage stellt einen grossen Gewinn für alle Physiker dar. Besonders erfreulich ist dies vom ungarischen Standpunkt aus. Obwohl nämlich nach der Befreiung unsere Lehr- und Fachbuchliteratur einen gewaltigen Aufschwung zu verzeichnen hat, befinden wir uns noch immer nicht in der Lage, ein so grossangelegtes Lehrbuch der experimentellen Physik unseren Universitätshörern und den physikalische Kenntnisse auf Schritt und Tritt anwendenden Ingenieuren in die Hand geben zu können.

Z. Gyulai

ZUR THEORIE DER EDELMETALLE

Von
K. LADÁNYI

FORSCHUNGSGRUPPE FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE
DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen: 17. V. 1955)

Es wird die Bindung der Edelmetalle auf Grund der von *Gombás* ausgearbeiteten statistischen Theorie der Metalle untersucht. Das modifizierte Potential der Atomrümpfe wird hier durch eine Verallgemeinerung der Hellmannschen Methode auf halbempirische Weise ermittelt, wobei nachgewiesen wird, dass sich die ursprüngliche Hellmannsche Methode bei Edelmetallen zur Annäherung des modifizierten Potentials nicht eignet. Die Ergebnisse der Berechnungen weisen eine hinreichende Übereinstimmung mit den empirischen Werten auf.

Einleitung

Wie bekannt, wurde zur Untersuchung der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie der Edelmetalle von *Gombás* [1] eine einfache Theorie auf Grund einer Weiterentwicklung der statistischen Theorie des Atoms ausgearbeitet. Laut dieses Metallmodells bauen sich die einfachen Metalle aus einem Gitter der positiven Ionen und einem Gas der Valenzelektronen auf, deren Dichte in guter Näherung als konstant angenommen werden kann. Die Verteilung und Energie der Elektronen der Metallionen stimmen in guter Näherung mit der Elektronenverteilung bzw. Energie der freien Ionen überein. Das Modell betrachtet die Metallelektronen gesondert von den Elektronen der Ionen, u.zw. in dem auf Grund der statistischen Theorie bestimmbar sog. modifizierten Potentialfeld. Bei Einführung des modifizierten Potentialfeldes kann von den auf die Eigenfunktionen der Rumpfelektronen bezüglichen Orthogonalitätsrelationen der Eigenfunktionen der Valenzelektronen abgesehen werden, die Berechnungen sind also für jenen Zustand der Valenzelektronen durchzuführen, in dem die Energie absolut am tiefsten ist. Auf Grund dieser Bedingungen lassen sich die von der Struktur unabhängigen wichtigsten Konstanten und Eigenschaften der einfacheren Metalle quantitativ recht gut bestimmen. Die Annahmen des Modells werden am stärksten im Falle der Alkalimetalle verwirklicht, ferner sind sie in sehr guter Näherung auch für Erdalkali- und Edelmetalle und sogar für Al gültig. Unter den einwertigen Edelmetallen wurde erst das Cu auf Grund der statistischen Metalltheorie untersucht [2]. Es scheint also angezeigt, die Theorie auch für das Ag und Au auszuarbeiten.

Wie bekannt, kristallisieren die einwertigen Edelmetalle in einem flächenzentrierten kubischen System. Die Berechnungen werden äusserordentlich ver-

einfacht, wenn man nach *Wigner* und *Seitz* [3] berücksichtigt, dass ein von den Symmetrieebenen, die zwischen einem Gitterpunkt und seinen sämtlichen Nachbarpunkten liegen, eingeschlossenes hochsymmetrisches Polyeder — die sog. Elementarzelle — nach aussen hin praktisch neutral ist. Die Elementarzelle lässt sich wegen ihrer hohen Symmetrie durch die sog. Elementarkugel mit dem gleichen Volumen sehr gut annähern.

Auf Grund der statistischen Theorie der Metalle setzt sich der auf einer Elementarkugel entfallende Teil der Gitterenergie aus folgenden Anteilen zusammen: aus der Selbstenergie des in einer Elementarkugel enthaltenen Anteils der Valenzelektronenwolke, aus der Wechselwirkungsenergie zwischen den Valenzelektronen und den Ionen und aus dem auf eine Elementarkugel entfallenden Anteil der aus der Überdeckung der Elektronenwolken der benachbarten Ionen stammenden Energie. Ist die Gitterenergie als Funktion des Radius R der Elementarkugel bekannt, so kann der Wert des Gitterabstandes und der Gitterenergie im Gleichgewichtszustand bestimmt werden. Auf Grund des Minimumprinzips ist nämlich die Gitterenergie im Gleichgewichtszustand als Funktion des Radius R der Elementarkugel ein Minimum.

Bevor auf die Einzelheiten der Bestimmung der Gitterenergie eingegangen wird, sollen zur Vereinfachung der weiteren Berechnungen einige allgemein gebrauchte Näherungen eingeführt werden. Es ist bekannt, dass die Valenzelektronendichte bei Alkali- und Erdalkalimetallen in einer ersten Näherung als konstant angenommen werden kann. Wie aus den Berechnungen von *Gombás* hervorgeht, ist diese Näherung völlig berechtigt. *Gombás* wies nach, dass die Anwendbarkeit dieser Näherung aus der Tatsache folgt, dass das modifizierte Potential bei den Alkali- und Erdalkalimetallen in 80–90% des Volumen der Elementarzelle in sehr guter Näherung konstant ist. Im nachstehenden soll die Valenzelektronendichte in nullter Näherung auch bei Edelmetallen als konstant angenommen werden. Es ist allerdings zu betonen, dass dies bei Edelmetallen weniger berechtigt ist als bei den Alkalimetallen. Die Dichte der Valenzelektronen ist — wie aus den Berechnungen von *Fuchs* [4] im Falle von Cu hervorgeht — nur in einem kleineren Teil der Elementarkugel als konstant zu betrachten als die Valenzelektronendichte der Alkalimetalle. Diese Behauptung wird übrigens auch von den Ergebnissen der hier später gegebenen ausführlichen Berechnungen unterstützt. Das modifizierte Potential lässt sich nämlich bei Edelmetallen nur in einem kleineren Teil der Elementarkugel als konstant betrachten, als dies bei den Alkalimetallen der Fall ist. Zur Vereinfachung der Berechnungen erscheint es jedoch zweckmässig, die Valenzelektronendichte in nullter Näherung auch bei Edelmetallen als konstant anzunehmen. Die Schätzungen zeigen, dass der hierbei begangene Fehler bei Edelmetallen zwar grösser als bei den Alkalimetallen ist, dass er aber den Wert der Gitterenergie nicht sonderlich beeinflusst.

In einer weiteren Näherung sollen die Verteilung und die Energie der Elektronen der Metallionen als gleich der Verteilung bzw. Energie der Elektronen der freien Ionen angenommen werden. Diese Näherung hat bei den Alkali- und Erdalkalimetallen eine sehr grosse Berechtigung, bei den Edelmetallen hingegen darf die Veränderung der Elektronendichte der äussersten *d*-Schale im Vergleich zu der Elektronendichte der äussersten *d*-Schale der freien Ionen nicht ausser acht gelassen werden. Auf die Bedeutung der in der Elektronendichte der äussersten *d*-Schale eintretenden Deformation sei noch im nachstehenden kurz zurückgekommen, doch kann schon hier betont werden, dass sie im Wert der aus der Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und den Ionen stammenden Energie nur einen vernachlässigbar kleinen Fehler verursacht.

Schliesslich sei zur weiteren Vereinfachung der Rechenarbeit innerhalb einer Elementarkugel nur das modifizierte Potential des zur Kugel gehörigen Ions berücksichtigt. Mit anderen Worten: bei der Bestimmung des modifizierten Potentials in einer gegebenen Elementarkugel sei die Elektronendichte der benachbarten Ionen vernachlässigt. Diese Näherung ist bei Alkalimetallen vollständig begründet. In Verbindung mit den Edelmetallen ist jedoch zu bemerken, dass sich laut der nach *Hartree* durchgeführten Berechnungen für das freie Cu^+ -Ion etwa 4% der Elektronendichte der äussersten *d*-Schale ausserhalb der Elementarzelle (bei Gleichgewicht) befinden. Schon aus dieser Tatsache lässt sich die Folgerung ziehen, dass die Elektronendichte der benachbarten Ionen in einer gegebenen Elementarkugel bei Edelmetallen im Gegensatz zu den Alkalimetallen nicht als Null angesehen werden kann. Bei der Bestimmung der aus der Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und den Ionen stammenden Energie verursacht indessen die Vernachlässigung der Elektronendichte der benachbarten Ionen keinen bedeutenden Fehler.

Die Bestimmung des modifizierten Potentials

Die Eigenfunktionen der Valenzelektronen können in der Nähe der Kerne weder in Atomen noch in Metallen gut durch einfach verlaufende analytische Funktionen approximiert werden. Die Eigenfunktionen der Valenzelektronen besitzen nämlich infolge der auf die Eigenfunktionen der Rumpfelektronen bezüglichen Orthogonalitätsbedingungen Knotenflächen. Die Orthogonalitätsbedingungen folgen, wie bekannt, aus dem Pauliprinzip. *Gombás* wies nach [5], dass im Falle eines Valenzelektrons mit der Nebenquantenzahl *l* das modifizierte Potential

$$\Phi_l = V + F_l$$

auf Grund der statistischen Atomtheorie berechnet werden kann. Führt man

dieses anstatt dem elektrostatischen Potential V ein, so können die Orthogonalitätsrelationen vernachlässigt werden. Anschaulich gesprochen wurde das Pauliprinzip durch das Abstossungspotential F_l ersetzt. Bei den mit Hilfe des modifizierten Potentials ausgeführten Berechnungen ist also jener Zustand mit der Nebenquantenzahl l zu bestimmen, dessen Energie am tiefsten ist. Es lässt sich nachweisen, dass die Lösung in diesem Fall bei Atomen durch einfache Eigenfunktionen vom Slaterschen Typ und bei Metallen durch ebene Wellen gut angenähert werden kann. Nach Gombás ist

$$F_l = -\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} e a_0 (\varrho^{2/3} - \varrho_i^2),$$

wo ϱ die Elektronendichte des Atomrumpfes und ϱ_i die Dichte jener Elektronen bezeichnet, deren Energie kleiner als die Energie des Zustandes mit der Hauptquantenzahl $n = l + 1$ und der Nebenquantenzahl l ist. Die Berechnungen mit dem oben angegebenen Potential F_l führten bei Alkali- und Erdalkalimetallen — bei denen die äusserste Schale des Atomrumpfes eine edelgasartige abgeschlossene (s , p)-Schale ist — zu Ergebnissen, die in gutem Einklang mit der Erfahrung stehen. Weniger gute Ergebnisse zeigten dagegen die Berechnungen für einwertige Edelmetalle. Es ist bekannt, dass die äusserste Schale des Atomrumpfes der einwertigen Edelmetalle eine abgeschlossene d -Schale ist. Es kann nachgewiesen werden, dass der Fehler der mit dem Potential F_l gewonnenen Ergebnisse durch die infolge der Fermi-Statistik einheitliche Behandlung der in Zuständen mit verschiedenen Nebenquantenzahlen befindlichen Elektronen verursacht wird. Man erhält eine bessere Näherung des modifizierten Potentials, wenn man es auf Grund eines statistischen Modells bestimmt, das die Bildpunkte der sich in einer Zelle dv aufhaltenden Atomrumpfelektronen mit verschiedenen Nebenquantenzahlen im Impulsraum nach der Nebenquantenzahl gruppiert. Bei einem Zustand mit der Nebenquantenzahl l ergibt sich für das infolge des Pauliprinzips auftretende Abstossungspotential G_l nach Gombás [8] folgender Ausdruck:

$$G_l = -\frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 D_l^2 - P,$$

wo

$$P = \frac{1}{4} e a_0 \frac{1}{r^2}, \quad \text{wenn } D_l \neq 0,$$

$$P = 0, \quad \text{wenn } D_l = 0.$$

Bei Heranziehung dieses Potentials G_l untersuchte nun Gombás die Bindung

les metallischen Cu und gelangte zu Ergebnissen, die mit der Erfahrung sehr gut übereinstimmen.

Wie im folgenden gezeigt werden soll, ist es aus mehreren Gründen zweckmässig, für das modifizierte Potential einen angenäherten analytischen Ausdruck anzunehmen und die in diesem vorkommende Parameter auf halbempirische Weise zu bestimmen. Wie bekannt nimmt *Hellmann* [6] das modifizierte Potential des Atomrumpfes der einwertigen freien Atome in der Form

$$\Phi = \frac{e}{r} (1 - Ae^{-2\kappa r})$$

an, wobei er die Parameter A und κ so bestimmt, dass im Grundzustand der berechnete Energiewert mit dem empirischen Wert des tiefsten s -Termes des Valenzelektrons übereinstimmt, ferner dass in dem die tiefste Energie aufweisenden p -Zustand sowie in dem ersten angeregten s -Zustand die berechneten Energiewerte die empirischen Werte des tiefsten p -Termes bzw. des ersten angeregten s -Termes möglichst gut annähern. Der Parameter kann nur positive Werte annehmen, da sonst das modifizierte Potential in grossen Entfernungen vom Kern divergiert. Auf die Einzelheiten der Methode soll bei ihrer Verallgemeinerung im nachstehenden noch zurückgekommen werden.

Es ist zu bemerken, dass die geschilderte halbempirische Methode mit der Theorie des modifizierten Potentials nicht in völligem Einklang steht. Wie aus den vorherigen Ausführungen ersichtlich war, muss zur annäherungsweisen Bestimmung der Energie und der Eigenfunktion eines gegebenen Valenzelektrons mit der gegebenen Nebenquantenzahl l das zu dieser Nebenquantenzahl gehörige modifizierte Potentialfeld Φ_l eingeführt werden. Auf Grund der Theorie ist es offenkundig, dass man bei Benutzung des Potentials $\Phi_{l'}$ ($l' \neq l$) im allgemeinen unrichtige Ergebnisse erhalten würde. Angesichts der Tatsache, dass auch die Valenzelektronen der hier behandelten Metalle im s -Zustand befinden, besteht nun unsere Aufgabe darin, das zur annäherungsweisen Bestimmung der zu den s -Zuständen gehörigen Eigenfunktionen und Eigenwerten dienende modifizierte Potential auf halbempirische Weise zu ermitteln. Auf Grund der bisherigen Ausführungen ist — sofern das Potential vom Hellmannschen Typ das theoretische modifizierte Potential ziemlich gut annähert — eine Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen p -Terme auch gar nicht zu erwarten. Die Parameter A und κ sind also im Einklang mit der Theorie des modifizierten Potentials so zu ermitteln, dass der berechnete s -Grundterm sowie der erste angeregte s -Term mit dem tiefsten s -Term des Valenzelektrons sowie mit seinem ersten angeregten s -Term übereinstimmen.

Im weiteren soll kurz gezeigt werden, dass die auf Grund des ursprünglichen Hellmannschen modifizierten Potentials durchgeführten Berechnungen in den Edelmetallen — insbesondere beim Au — zu keinem befriedigenden

Ergebnis führen. Der auf eine Elementarzelle entfallende Anteil der Valenzelektronenenergie ist im konstanten durchschnittlichen modifizierten Potential der Ionen:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \Phi dv = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{R} + \frac{3Ae^2}{(2\kappa)^2} R^{-3} y(\kappa),$$

wo Ω das Volumen der Elementarzelle, ferner

$$y(\kappa) = 1 - (2R\kappa + 1)e^{-2\kappa R}$$

ist. Das zweite Glied des obigen Energieausdrucks stammt vom nicht-Coulombschen Teil des modifizierten Potentials. In der im weiteren erörterten Näherung ist der Wert des übrigen Teiles der Gitterenergie — abgesehen von den aus der Überdeckung der Ionen stammenden Energien — bei einem gegebenen Elementarzellenradius R von der Ordnungszahl unabhängig. Dieser von der Ordnungszahl unabhängige Teil der Gitterenergie beträgt im Falle $R = 3,01 a_0$ ($R = 3,01 a_0$ ist der Halbmesser der Elementarzelle des Goldes im Gleichgewichtszustand), wie die Berechnungen zeigen, $-0,366 e^2/a_0$. Es ist leicht einzusehen, dass die aus der Hellmannschen Näherung des von der Ordnungszahl des modifizierten Potentials abhängigen nicht-Coulombschen Anteil stammende Energie positiv ist. Da die aus der Überdeckung der Ionen stammende Energie ebenfalls positiv ist, können die auf Grund des Hellmannschen modifizierten Potentials durchgeführten Berechnungen im Falle von $R = 3,01 a_0$ keine tiefere Energie als $-0,366 e^2/a_0$ liefern. Da der empirische Wert der Gitterenergie beim Au $-0,441 e^2/a_0$ beträgt, beläuft sich der Fehler der berechneten Gitterenergie auf etwa 20 %. Geringere, aber ähnliche Schwierigkeiten treten auch bei den übrigen einwertigen Edelmetallen auf. Die Schwierigkeiten zeigen sich schon bei der Bestimmung des Hellmannschen Potentials. Wenn nämlich der Parameter κ — wie dies vorzuschreiben ist — nur positive reelle Werte annehmen kann, dann wird man kein reelles Parameterpaar A und κ finden können, bei dem die berechneten Werte der zwei tiefsten s-Terme mit den entsprechenden empirischen Werten *genau* übereinstimmen. Der Grund hierfür ist offenbar, dass sich das Potential vom Hellmannschen Typ bei einwertigen Edelmetallen nicht zur analytischen Annäherung des modifizierten Potentials eignet. Diese Tatsache geht übrigens auch aus den unmittelbaren Berechnungen hervor. Der Verlauf der potentiellen Energie des Valenzelektronen im theoretischen modifizierten Potentialfeld des Cu^+ -Atomrumpfes zeigt in einer Entfernung von etwa $1,3 a_0$ vom Kern ein weit tieferes »Tal« als bei den Alkalimetallen. Eine gute Annäherung dieses Verlaufes ist auf Grund der Berechnungen mit dem Hellmannschen modifizierten Potential nicht möglich. Die analytische Annäherung des modifizierten Potentials muss also in einer Form

gesucht werden, die den tatsächlichen Verhältnissen besser entspricht. Wie durch die im weiteren kurz behandelten Berechnungen bestätigt wird, ist es zweckmässig, das modifizierte Potential bei Edelmetallen in folgender Form anzusetzen :

$$\Phi_0 = e \left[\frac{1}{r} - A \frac{e^{-2\kappa r}}{r} - B \frac{e^{-2\lambda r}}{r} \right],$$

wo A , B , κ und λ die zu bestimmenden Parameter sind. Wollte man konsequent vorgehen, so könnte man die Parameter so bestimmen, dass die berechneten Werte der vier tiefsten s -Terme mit den empirischen Werten der vier tiefsten s -Terme des Valenzelektrons übereinstimmen. Dieses Verfahren würde aber auf ausserordentlich grosse Rechenschwierigkeiten stossen, so dass die Berechnungen mit mehreren willkürlich gewählten Werten von κ und λ durchgeführt werden. Die Parameter A und B sind bei diesen Werten von κ und λ den obigen Ausführungen entsprechend so zu bestimmen, dass die berechneten zwei tiefsten s -Terme E_{1s} und E_{2s} mit den entsprechenden empirischen Termen übereinstimmen. In Tabelle I sind jene Parameter A , B , κ und λ zusammengestellt, mit denen in den untersuchten Fällen bei guter Übereinstimmung der berechneten Werte der zwei tiefsten s -Terme mit den entsprechenden empirischen Termen die berechneten Werte des dritten und vierten s -Terms sowie die entsprechenden empirischen Terme die beste Übereinstimmung aufweisen. Man wird offenbar nicht behaupten können, dass man keine Parameter A , B , κ und λ finden kann, bei denen die Übereinstimmung des dritten und vierten s -Terms mit den entsprechenden empirischen Werten nicht besser wäre. Die auf diese Weise erzielbare Korrektur im Werte der Gitterenergie und des Gitterabstandes fällt aber — wie die numerischen Schätzungen zeigen — in die Grössenordnung des Fehlers der statistischen Metalltheorie. Zieht man ferner in Betracht, dass eine sehr grosse Rechenarbeit erforderlich ist, um eine Übereinstimmung zwischen den berechneten vier tiefsten s -Termen und den entsprechenden empirischen Werten zu erreichen, so scheint die Einführung der oben beschriebenen Methode völlig hinreichend. In der analytischen Form des Potentials Φ sind also A und B Parameter, die gemäss den empirischen Angaben zu bestimmen sind, während die angegebenen Werte der Parameter κ und λ zweckmässig als angenommene Werte betrachtet werden können, bei denen sich eine gute Approximation mit zwei Parametern des modifizierten Potentials erzielen lässt. Wie auf Grund der Angaben der Tabelle I ersichtlich, zeigt sich beim Aufwachen dem berechneten Wert des ersten angeregten s -Terms und dem entsprechenden empirischen Wert eine Abweichung von 3%. Im Laufe der durchgeführten numerischen Berechnungen gelang es nicht, eine bessere als die angegebene Übereinstimmung zu erzielen, auf Grund eingehenderer Schätzungen ist aber der infolge der obigen Abweichung in der Gitterenergie und im Gitterabstand entstehende Fehler unbedeutend.

Auf Grund der obigen Überlegungen wird hier zur Bestimmung der Parameter A und B die direkte Variationsmethode angewandt. Im Grundzustand ist es zweckmässig, die Eigenfunktion des Valenzelektrons in der folgenden Form anzunehmen:

$$\Psi_{1s} = e^{-\varepsilon r}.$$

Der Variationsparameter ε lässt sich aus der Minimumbedingung

$$\frac{\partial H_{1s}}{\partial \varepsilon} = 0 \quad (1)$$

ermitteln, wo

$$H_{1s} = \frac{\int \Psi_{1s}^* \left(-\frac{1}{2} e^2 a_0 A - e\Phi_0 \right) \Psi_{1s} dv}{\int \Psi_{1s}^* \Psi_{1s} dv}. \quad (2)$$

Bezeichnet man den tiefsten empirischen s -Term des Valenzelektrons mit E_{ns} so lautet die erste Bedingung zur Bestimmung der Parameter A und B :

$$H_{1s} = E_{ns}. \quad (3)$$

Im ersten angeregten s -Zustand wird die Eigenfunktion des Valenzelektrons gemäss den obigen Ausführungen zweckmässigerweise in folgender Form angenähert:

$$\Psi_{2s} = \left(1 - \frac{\varepsilon + \eta}{3} r \right) e^{-\eta r}.$$

Der Variationsparameter η kann aus der Minimumbedingung

$$\frac{\partial H_{2s}}{\partial \eta} = 0 \quad (4)$$

bestimmt werden, wo

$$H_{2s} = \frac{\int \Psi_{2s}^* \left(-\frac{1}{2} e^2 a_0 A + \Phi_0 \right) \Psi_{2s} dv}{\int \Psi_{2s}^* \Psi_{2s} dv}. \quad (5)$$

Wird der erste angeregte s -Term des Valenzelektrons mit $E_{n+1,s}$ bezeichnet, so lautet die zweite Bedingung zur Ermittlung der Parameter A und B

$$H_{2s} = E_{n+1,s}. \quad (6)$$

Nach Durchführung der Integration in (2) und (5) gelangt man zu den folgenden Energieausdrücken :

$$\frac{H_{1s}}{e^2} = \frac{1}{2} a_0 \varepsilon^2 - \varepsilon + A \varepsilon \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon + \kappa} \right)^2 + B \varepsilon \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon + \lambda} \right)^2,$$

$$\frac{H_{2s}}{e^2} = a_0 \eta^2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{1 - \frac{\varepsilon}{\eta} + \frac{\varepsilon^2}{\eta^2}} \right) - \frac{\eta}{2} \left(1 + \frac{2 - \frac{\varepsilon}{\eta}}{1 - \frac{\varepsilon}{\eta} + \frac{\varepsilon^2}{\eta^2}} \right) +$$

$$3 - 2 \frac{1 + \frac{\varepsilon}{\eta}}{1 + \frac{\kappa}{\eta}} + \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \frac{\varepsilon}{\eta}}{1 + \frac{\kappa}{\eta}} \right)^2 + A \eta \frac{1 + \frac{\varepsilon}{\eta}}{\left(1 + \frac{\kappa}{\eta} \right)^2 \left(1 - \frac{\varepsilon}{\eta} + \frac{\varepsilon^2}{\eta^2} \right)^2} + B \eta \frac{1 + \frac{\varepsilon}{\eta}}{\left(1 + \frac{\lambda}{\eta} \right)^2 \left(\frac{\varepsilon}{\eta} + \frac{\varepsilon^2}{\eta^2} \right)} + \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \frac{\varepsilon}{\eta}}{1 + \frac{\lambda}{\eta}} \right)^2.$$

Wenn man also die Parameter κ und λ auf Grund der oben geschilderten Gesichtspunkte annimmt, können die Parameter A und B zusammen mit den Variationsparametern ε und η , mit Hilfe der Gleichungen (1), (3), (4) und (6) bestimmt werden.

TABELLE I

Die Parameter A , B , κ und λ , ferner die berechneten Werte der Terme E_{1s} und E_{2s} bzw. die empirischen Werte der Terme E_{ns} und $E_{(n+1)s}$ für Cu, Ag und Au. Die Terme E_{1s} , E_{2s} , E_{ns} und $E_{(n+1)s}$ in e^2/a_0 -Einheiten, κ bzw. λ in a_0 -Einheiten.

	A	B	κ	λ	E_{1s}	E_{ns}	E_{2s}	$E_{(n+1)s}$
					Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
Cu	5,353	-3,178	0,51	0,34	-0,2839	-0,3839	-0,08740	-0,08734
Ag	5,644	-3,139	0,6	0,4	-0,2791	-0,2784	-0,08479	-0,08451
Au	9,195	-6,232	0,48	0,32	-0,3390	-0,3390	-0,09342	-0,09077

Es ist zu betonen, dass wenn man die oben untersuchten Terme mit Hilfe des rein theoretisch bestimmten modifizierten Potentials berechnet, keine völlige Übereinstimmung mit den empirischen Werten zu erwarten ist. Dies ist dem Umstand zuzuschreiben, dass die geschilderte Methode jene Energie

vernachlässigt, die aus der Austausch-, Korrelations- und Polarisationswechselwirkung zwischen dem Valenzelektron und dem Atomrumpf stammt. Die Tatsache, dass bei Anwendung des halbempirisch modifizierten Potentials des Ions die berechneten und gemessenen Energiewerte miteinander übereinstimmen, liesse sich so ausdrücken, dass die aus der Austausch-, Korrelations- und Polarisationswechselwirkung stammende Energie mit Hilfe des halbempirischen Potentials durch eine gewöhnliche potentielle Energie ersetzt wird. Dieser Tatsache ist es zu verdanken, dass die Anwendung des halbempirischen Potentials bei Metallen die Berechnungen wesentlich vereinfacht. Es sei jedoch bemerkt,

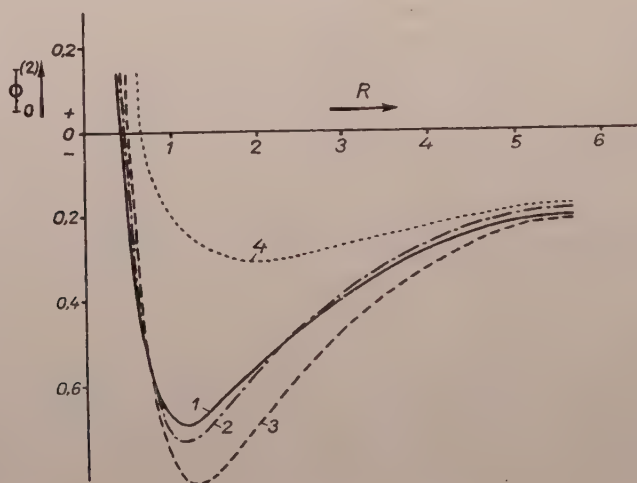


Abb. 1. Die potentielle Energie des Valenzelektrons im modifizierten Potentialfeld Φ_0 als Funktion des Kernabstandes r im Falle von Cu, Ag, Au und Rb in e^2/a_0 -Einheiten.
1: $e\Phi_0$ für Cu. 2: $e\Phi_0$ für Ag. 3: $e\Phi_0$ für Au. 4: $e\Phi_0$ für Rb.

dass die Ersetzung der erwähnten Energieterme durch die gewöhnliche potentielle Energie eine Näherung darstellt. Schliesslich sei noch betont, dass wenn die Hartree—Fockschen Berechnungen für das freie Ion nicht bekannt sind, nur von der Anwendung von halbempirischen Potentialen gute Ergebnisse zu erwarten sind. Auf Grund dieser Darlegungen ist also bei einwertigen Edelmetallen die Untersuchung der metallischen Bindung auf Grund eines halbempirisch modifizierten Potentials angezeigt.

In der Abb. 1 ist die potentielle Energie im halbempirischen modifizierten Potentialfeld des Cu^+ -, Ag^+ -, Au^+ - und Rb^+ -Ions als Funktion des Kernabstandes dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Minimum der potentiellen Energie bei Edelmetallen viel tiefer als bei Alkalimetallen ist. Es ist ferner ersichtlich — wie darauf bereits hingewiesen wurde —, dass das modifizierte Potential bei Edelmetallen nur in einem kleineren Teil der Elementarkugel durch eine Konstante approximiert werden kann, als dies bei Alkalimetallen der Fall ist.

Die Bestimmung der Gitterenergie

Mit Hilfe der obigen Ergebnisse lässt sich der auf eine Elementarkugel entfallende Anteil der Gitterenergie als Funktion des Radius R der Elementarkugel bestimmen. (Im weiteren ist stets von einem auf eine Elementarkugel entfallenden Anteil der Gitterenergie bzw. ihrer Energieglieder die Rede, ohne dass dies besonders hervorgehoben wird.) Wie auf Grund der statistischen Metalltheorie bekannt ist, lautet der Ausdruck für die aus der Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und den Ionen stammende Energie

$$W = W_C + W_E + W_K + W_A + W_W + W_P,$$

wo W_C die Wechselwirkungsenergie zwischen den punkartigen Ionenladungen und den Valenzelektronen, W_E die aus dem Eintauchen der Valenzelektronen in die Elektronenwolke der Ionen stammende, nicht-Coulombsche elektrostatische Energie, W_K die aus dem Abstossungspotential der Atomrümpfe stammende Energie und schliesslich W_A , W_W und W_P die aus der Austausch-, Korrelations- und Polarisationswechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und den Atomrümpfen stammenden Energieglieder sind. Führt man die eingehend dargelegten Näherungen ein und zieht man in Betracht, dass die potentielle Energie der Valenzelektronen im halbempirischen modifizierten Potentialfeld der Ionen auch die Energieglieder enthält, die aus der Austausch-, Korrelations- und Polarisationswechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und den Atomrümpfen stammen, so erhält man

$$W_C + W_E + W_K + W_A + W_W + W_P = -e^2 \int_0^R \nu \left(\frac{1}{r} - A \frac{e^{-2\alpha r}}{r} - B \frac{e^{-2\lambda r}}{r} \right) 4\pi r^2 dr,$$

wo ν die Valenzelektronendichte in der oben beschriebenen nullten Näherung ist, also

$$\nu = \frac{3}{4\pi R^3}.$$

Nach Durchführung der Integration ergibt sich

$$W_C = -\frac{3}{2} \frac{1}{R} e^2,$$

$$W_E + W_K + W_A + W_W + W_P = a_{-3} R^{-3} + (a_{-2} R^{-2} + a_{-3} R^{-3}) e^{-2\alpha R} + (\beta_{-2} R^{-2} + \beta_{-3} R^{-3}) e^{-2\lambda R},$$

wo

$$a_{-3} = \left[\frac{3A}{(2\kappa)^2} + \frac{3B}{(2\lambda)^2} \right] e^2,$$

$$a_{-2} = -\frac{3A}{2\kappa} e^2, \quad \beta_{-2} = -\frac{3B}{2\lambda} e^2,$$

$$a_{-3} = -\frac{3A}{(2\kappa)^2} e^2, \quad \beta_{-3} = -\frac{3B}{(2\lambda)^2} e^2.$$

Im weiteren soll die Selbstenergie des in einer Elementarkugel befindlichen Teils der Valenzelektronenwolke bestimmt werden. Diese Energie setzt sich aus folgenden Gliedern zusammen: aus der Coulombschen Wechselwirkungsenergie E_C des in einer Elementarkugel enthaltenen Teiles der Valenzelektronen, aus der kinetischen Nullpunktsenergie E_K , sowie aus der Austauschenergie E_A und aus der Korrelationsenergie E_W . Für diese kann man in der oben dargelegten nullten Näherung schreiben:

$$E_C = \frac{3e^2}{5} \frac{1}{R},$$

$$E_K = 2,871 \, e^2 a_0 v^{5/3} \frac{4\pi R^3}{3} = 1,105 \, e^2 a_0 \frac{1}{R^2},$$

$$E_A = -0,7386 \, e^2 v^{4/3} \frac{4\pi R^3}{3} - 0,4582 \, e^2 \frac{1}{R},$$

$$E_W = -0,0172 \frac{e^2}{a_0} - 0,0577 \, e^2 \frac{1}{R}.$$

Schliesslich sei die aus der Überdeckung der Ionen stammende Energie H_s ermittelt. Es wurde bereits erwähnt, dass sich die Elektronendichte der äussersten d -Schale des Ions bei Edelmetallen im Vergleich zur Verteilung des freien Ions bedeutend verändert. Mit anderen Worten — wenn man die Ausdrucksweise der Statistik benutzt — die Elektronendichte des Ions deformiert sich in der Nähe der Elementarzellengrenze im Vergleich zur Elektronendichte des freien Ions. In diesem Zusammenhang lässt es sich nachweisen, dass sich die d -Elektronen des Atomrumpfes bei Edelmetallen in einem gewissen Grade ähnlich wie die Valenzelektronen verhalten. Dies bedeutet natürlich, dass sich die zu den d -Zuständen gehörigen Energien tiefer im Metall befinden als die entsprechenden Energieterme des freien Ions, ferner dass sich die d -Energieniveaus im Metalle zu einer Bande ausbreiten. Fasst man die sich aus diesen

Erscheinungen ergebenden Folgerungen zusammen, so gelangt man zu dem Ergebnis, dass die d -Elektronen eine gewisse Rolle in der Bindung spielen. Die mathematische Darlegung dieser Erscheinungen auf Grund der Wellenmechanik ist indessen eine recht verwickelte Aufgabe. Zur Vereinfachung der Rechenarbeit sei im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Beschränkung eingeführt, lediglich die erste Näherung der statistischen Perturbationsrechnung anzuwenden. Dementsprechend sei die Elektronendichte der Ionen in nullter Näherung als Superposition der Elektronendichte der freien Ionen angenommen. Nunmehr kann in Kenntnis der nullten Näherung der Elektronendichte die erste Näherung der Energie bestimmt werden. Vom Gesichtspunkt der nullten Näherung der Elektronendichte der Ionen genügt es, die Elektronendichte der benachbarten Ionen in Betracht zu ziehen. In einer gegebenen Elementarkugel kann man nämlich die Elektronendichte der entfernteren Ionen wegen des exponentiellen Abfalls der Elektronendichte der Ionen vernachlässigen. Zur Bestimmung der Energie H_s wurde von *Gombás* eine einfache und wohlbewährte Näherungsmethode ausgearbeitet. Auf Grund dieser Methode ist es möglich, im Falle eines einzigen Ionenpaares die aus der Überdeckung der beiden Ionen stammende Wechselwirkungsenergie u_s folgendermassen zu berechnen:

$$u_s(\delta) = \varphi(\delta) + (2\beta - \alpha) \varrho(\delta).$$

Hier ist φ das nicht-Coulombsche elektrostatische Potential des Metallions, das sich wie folgt berechnen lässt:

$$\varphi(r) = V(r) - \frac{e}{r}.$$

δ ist der Kernabstand zwischen den beiden Ionen, $\varrho(r)$ die Elektronendichte und schliesslich α und β folgende Konstanten

$$\alpha = 4\pi e \int_0^{\infty} \varphi r^2 dr,$$

$$\beta = \frac{20\pi}{3} \kappa_k \int_0^{\infty} \varrho^{2/3} r^2 dv.$$

Da die Edelmetalle in einem flächenzentrierten, kubischen Gitter kristallisieren, hat jedes Ion 12 unmittelbare Nachbarn in der Entfernung

$$\delta = 2^{1/2} \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{1/2} R.$$

Auf Grund dieser Verhältnisse ergibt sich in guter Näherung:

$$H_s(R) = 6u_s(\delta).$$

Es ist zu betonen, dass auf Grund der hier vorgeführten Berechnungen nur dann befriedigende Ergebnisse zu erwarten sein werden, wenn die Funktionen $\varrho(r)$ und $\varphi(r)$ selbst noch in einem Abstand δ vom Kern genügend genau sind. Nach den Berechnungen von Gombás sind im Falle von Cu^+ zur Ermittlung der Energie H_s nur die auf Grund der Hartree—Fockschen Berechnungen bestimmten Funktionen $\varrho(v)$ und $\varphi(v)$ geeignet. In Verbindung mit dem Obigen ist es wesentlich darauf hinzuweisen, dass — wie aus den Berechnungen von Gombás hervorgeht — im Falle von Cu^+ die Anwendung der ohne Berücksichtigung des Austausches durchgeführten Hartreeschen Berechnungen einen bedeutenden Fehler verursacht, u. zw. sowohl im Werte des Gitterabstandes als auch in dem der Gitterenergie. Es bedeutet also eine beträchtliche Schwierigkeit, dass für Ag^+ und Au^+ keine Hartree—Fockschen Tabellen zur Verfügung stehen. Zur Abschätzung der Hartree—Fockschen Dichte und des effektiven Potentials des Ag^+ wurde eine im wesentlichen von Gáspár [7] stammende Methode angewandt. Es ist bekannt, dass in der Thomas—Fermischen Theorie in Kenntnis der Dichte und des effektiven Potentials eines Atoms mit der Ordnungszahl Z_1 die Dichte und das effektive Potential eines Atoms mit der Ordnungszahl Z_2 mit Hilfe einer Transformation bestimmt werden kann. Auf Grund der Berechnungen von Gáspár ist zu erwarten, dass man mit Hilfe der Hartree—Fockschen Tabellen für das Cu^+ -Ion bei der Bestimmung der Verteilung und des effektiven Potentials des Ag^+ -Ions nach Hartree—Fock zu ziemlich gut brauchbaren Ergebnissen gelangen wird. Schliesslich wurde beim Au^+ -Ion zur Berechnung der Hartree—Fockschen Verteilung des Au^+ -Ions die nach den Schätzungen ziemlich gut annähernde Hartreesche Verteilung des Hg^{++} benutzt.

Bei Zusammenfassung der hier erhaltenen Resultate ergibt sich für den auf eine Elementarkugel entfallenden Anteil der Gitterenergie:

$$U = W_C + W_E + W_K + W_A + W_W + W_P + E_C + E_K + E_A + E_W + H_s.$$

In der Tabelle II sind die wichtigsten Energieglieder der Gitterenergie als Funktion des Radius R der Elementarzelle angegeben. Es ist ersichtlich, dass im Gegensatz zu den Alkalimetallen in der Bindung aller drei einwertigen Edelmetalle die aus der Überdeckung der Ionen stammende Energie H_s eine bedeutende Rolle spielt. Es lässt sich leicht nachweisen, dass der berechnete Wert des Elementarzellenradius ohne Berücksichtigung der Energie H_s zu klein ausfallen würde. Es sei ferner erwähnt, dass beim Au das Energieglied $W_E + W_K + W_A + W_W + W_P$ im Gegensatz zu den Ergebnissen, die mit Hilfe

des Hellmannschen Potentials errechnet wurden, ein negatives Vorzeichen annehmen würde.

TABELLE II

Die wichtigsten Energieterme der Gitterenergie U als Funktionen des Radius R der Elementarzelle für Cu, Ag und Au. U_g in e^2/a_0 -Einheiten, R in a_0 -Einheiten.

R	W_c	$W_E + W_A + W_W$ $+ W_P + W_K$	$E_F + E_C + E_A$ $+ E_W$	$U - H_S$	H_S	U
Cu						
2,5	—0,6	0,04523	0,1932	—0,3615	0,0265	—0,3350
2,75	—0,5455	0,01834	0,1595	—0,3676	0,0088	—0,3588
2,95	—0,5085	0,00388	0,1383	—0,3663	0,0036	—0,3627
3,25	—0,4615	—0,0100	0,1133	—0,3583	0,0008	—0,3575
3,5	—0,4286	—0,0168	0,0970	—0,3484	0,0000	—0,3484
Ag						
2,5	—0,6	0,0433	0,1932	—0,3634	0,0194	—0,3440
2,75	—0,5455	0,0191	0,1595	—0,3669	0,0049	—0,3620
2,85	—0,5263	0,0121	0,1483	—0,3658	0,0027	—0,3631
2,9	—0,5172	0,0091	0,1431	—0,3650	0,0020	—0,3630
3	—0,05	0,0039	0,1336	—0,3625	0,0011	—0,3614
Au						
3	—0,5	—0,1000	0,1336	—0,4660	0,0214	—0,4450
3,1	—0,4839	—0,1027	0,1249	—0,4617	0,0129	—0,4488
3,15	—0,4762	—0,1037	0,1209	—0,4590	0,0100	—0,4490
3,2	—0,4687	—0,1045	0,1170	—0,4563	0,0077	—0,4486
3,25	—0,4615	—0,1050	0,1133	—0,4532	0,0059	—0,4473

Die Ergebnisse unserer Berechnungen werden mit den empirischen Angaben in der Tabelle III verglichen. Aus den Angaben der Tabelle geht hervor, dass die berechneten Werte der Gitterenergie und des Elementarzellenradius beim Cu weniger gut mit den empirischen Werten übereinstimmen als die auf Grund der Berechnungen von *Gombás* erhaltenen Resultate. Der Grund für diese Abweichung ist ein zweifacher: einesteils folgt das in analytischer Form hergeleitete halbempirische modifizierte Potential nicht genügend dem Verlauf des theoretisch bestimmten modifizierten Potentials, andererseits wurde bei der Ersetzung der aus der Austausch-, Korrelations- und Polarisationswechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und dem Atomrumpf stammenden Energie durch die gewöhnliche potentielle Energie ein Fehler begangen.

TABELLE III

Die berechneten und empirischen Werte der Gitterenergie $U(R_0)$, der Sublimationsenergie S , sowie des Elementarzellenradius R_0 . R_0 in a_0 -Einheiten, U_g und S in e^2/a_0 -Einheiten.

	R_0		U		S	
	Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet	Berechnet	Beobachtet
Cu	2,95	2,66	-0,3627	-0,4040	0,0789	0,1202
Ag	2,85	3,01	-0,3631	-0,3797	0,0840	0,1013
Au	3,15	3,00	-0,4490	-0,4698	0,1100	0,1308

Schliesslich ist in der Abb. 2 die Gitterenergie U als Funktion des Radius R der Elementarkugel für die Fälle von Cu, Ag und Au dargestellt.

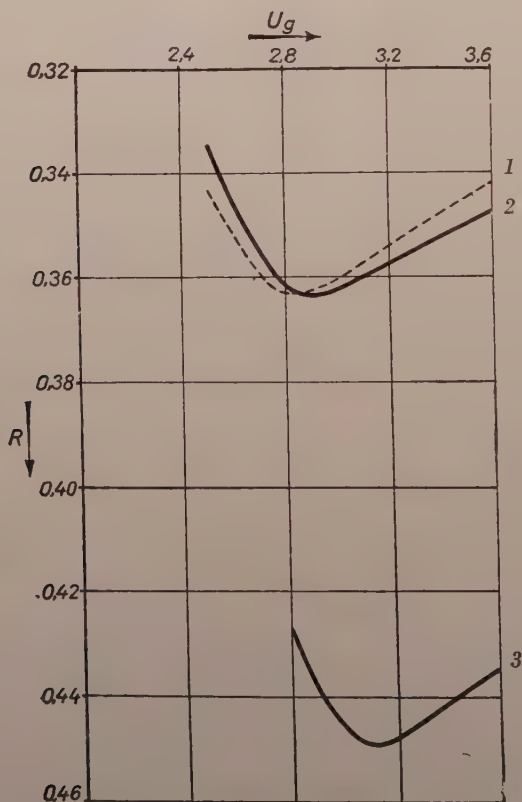


Abb. 2. Die Gitterenergie U als Funktion von R im Falle von Cu, Ag und Au. (U in e^2/a_0 -Einheiten, R in a_0 -Einheiten.) 1. Im Falle von Cu. 2. Im Falle von Ag. 3. Im Falle von Au.

Kompressibilität und Druck-Dichte-Beziehung am absoluten Nullpunkt der Temperatur

In Kenntnis der Gitterenergie als Funktion des Elementarzellenradius kann der Zusammenhang zwischen dem Volumen des Metalls und dem Druck P bei einer Temperatur $T = 0^\circ \text{ K}$ sehr einfach auf Grund des folgenden Ausdrucks bestimmt werden:

$$P = \frac{dU}{d\Omega} = - \frac{1}{4\pi R^2} \frac{dU}{dR}.$$

Es sei das Volumen der Elementarkugel in der Gleichgewichtslage mit Ω_0 und der zugeordnete Kugelradius mit R_0 bezeichnet. Führt man an Stelle der Variablen R das relative Volumen

$$q = \frac{\Omega}{\Omega_0} = \left(\frac{R}{R_0}\right)^3$$

als unabhängige Variable ein, so erhält man auf Grund der früheren Ergebnisse

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dR} = & a_{-1} R_0^{-2} q^{-2/3} + 2a_{-2} R_0^{-3} q^{-1} + 3a_{-3} R_0^{-4} q^{-4/3} + \\ & + (\gamma_{-2} R_0^{-2} q^{-2/3} + \gamma_{-3} R_0^{-3} q^{-1} + \gamma_{-4} R_0^{-4} q^{-4/3}) e^{-2\kappa R_0 q^{1/3}} + \\ & + (\delta_{-2} R_0^{-2} + \delta_{-3} R_0^{-3} q^{-1} + \delta_{-4} R_0^{-4} q^{-4/3}) e^{-2\lambda R_0 q^{1/3}} + \frac{3}{R_0} \frac{dH_s}{dq} q^{2/3}, \end{aligned}$$

wo

$$a_{-1} = 1,416 \, e^2,$$

$$a_{-2} = -1,105 \, e^2 a_0,$$

$$a_{-3} = - \left[\frac{3A}{(2\kappa)^2} + \frac{3B}{(2\lambda)^2} \right] e^2,$$

$$\gamma_{-2} = 3Ae^2,$$

$$\delta_{-2} = 3Be^2,$$

$$\gamma_{-3} = 4,5 \frac{A}{\kappa} e^2,$$

$$\delta_{-3} = 4,5 \frac{B}{\lambda} e^2,$$

$$\gamma_{-4} = \frac{9A}{(2\kappa)^2} e^2,$$

$$\delta_{-4} = \frac{9B}{(2\lambda)^2} e^2.$$

Der obige Ausdruck gibt auch die Druck-Dichte-Funktion an, da q der reziproken relativen Dichte gleich ist. Da diese Gleichungen bei einer Temperatur $T = 0^\circ \text{ K}$ gültig sind, müssen die Ergebnisse mit den auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur umgerechneten Messergebnissen verglichen werden. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in der Abb. 3 zusammengefasst. Hierzu

ist allerdings zu bemerken, dass infolge der oben geschilderten Näherungen die Genauigkeit der Ergebnisse bei Edelmetallen kleiner als bei den Alkalimetallen ist und dass der Fehler der Methode mit der Verringerung von q zunimmt. Es ist nämlich offenbar, dass in diesem Falle die zur Bestimmung von H_s angewandte Störungsrechnung einen beträchtlichen Fehler ergibt. Eine andere Fehlerquelle ist, dass die Valenzelektronendichte bei kleinen Werten für q nicht genügend konstant ist, dass also eine der wichtigsten Voraussetzungen der Theorie nicht erfüllt wird.

Auf Grund der bisherigen Darlegungen lässt sich auch die Kompressibilität der einwertigen Edelmetalle bei einer Temperatur $T = 0^\circ\text{K}$ sehr einfach bestimmen.

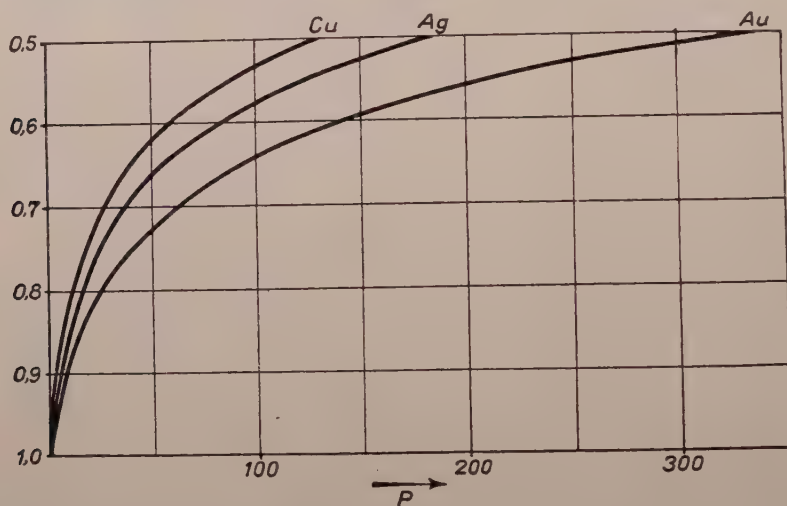


Abb. 3. Die Funktion $p(P)$ im Falle von Cu, Ag und Au. (P in 10^{10} dyn/cm²-Einheiten).

men. Wie bekannt, wird die Kompressibilität in der Gleichgewichtslage durch die Gleichung

$$\frac{1}{\kappa_0} = \frac{1}{12\pi R_0} \left(\frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R=R_0}$$

definiert. Es ist einfach nachzuweisen, dass

$$\begin{aligned} \frac{d^2 U}{dR^2} = & 2a_{-1}R^{-3} + 6a_{-2}R^{-4} + 12a_{-3}R^{-5} + (c_{-2}R^{-2} + c_{-3}R^{-3} + \\ & + c_{-4}R^{-4} + c_{-5}R^{-5})e^{-2\lambda R} + (d_{-2}R^{-2} + d_{-3}R^{-3} + d_{-4}R^{-4} + \\ & + d_{-5}R^{-5})e^{-2\lambda R} + \frac{d^2 H_s}{dR^2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c_{-2} &= -6\kappa Ae^2, & d_{-2} &= -6\lambda Be^2, \\
 c_{-3} &= -15Ae^2, & d_{-3} &= -15Be^2, \\
 c_{-4} &= -\frac{18A}{\kappa}e^2, & d_{-4} &= -\frac{18A}{\lambda}e^2, \\
 c_{-5} &= -\frac{9A}{\kappa^2}e^2, & d_{-5} &= -\frac{9A}{\lambda^2}e^2.
 \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

TABELLE IV

Die Werte der Kompressibilität κ_0 für Cu, Ag und Au. κ_0 in cm^2/dyn -Einheiten.

	Berechnet	Beobachtet
Cu	2,33	0,719
Ag	1,88	—
Au	1,32	—

Da sich die Messergebnisse auf Zimmertemperatur oder höhere Temperaturen beziehen, ist ein unmittelbarer Vergleich mit der Erfahrung nicht möglich. Zur Kontrolle der Ergebnisse der Rechnungen wurde deshalb in Tabelle IV die auf eine Temperatur $T = 0^\circ\text{K}$ umgerechnete Kompressibilität für Cu angeführt. Dieser Wert wurde auf Grund von Messungen bei Zimmertemperatur durch lineare Extrapolation ermittelt [4]. Wie sich auf Grund von Schätzungen über den Verlauf der Kompressibilität-Temperatur-Kurve nachweisen lässt, kann der so gewonnene Wert nur als untere Grenze des auf eine Temperatur $T = 0^\circ\text{K}$ bezüglichen empirischen Wertes angesehen werden. Der Fehler dieser Berechnungen ist infolge der im einzelnen hier beschriebenen Näherungen grösser als bei den Alkalimetallen.

Es sei an dieser Stelle Herrn Prof. P. Gombás für seine wertvollen Ratschläge der beste Dank ausgesprochen.

LITERATUR

- . P. Gombás, Hung. Acta Phys., **1**, 1947. Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 299 ff., Springer, Wien, 1949.
- . P. Gombás, Acta Phys. Hung., **1**, 301, 1952.
- . E. Wigner und F. Seitz, Phys. Rev., **43**, 804, 1933; **46**, 509, 1934.
- . K. Fuchs, Proc. Roy. Soc., **151**, 585, 1935; **153**, 622, 1936; **157**, 444, 1936.

5. P. Gombás, Zs. f. Phys., **118**, 164, 1941. Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 150 ff., 206 ff., 303 ff., Springer, Wien, 1949.
6. H. Hellmann, Acta Physicochimica U. R. S. S., **1**, 913, 1935; H. Hellmann und W. Kassatotschkin, Acta Physicochimica U. R. S. S., **5**, 23, 1936.
7. R. Gáspár, Acta Phys. Hung., **2**, 151, 1952.
8. P. Gombás, Acta Phys. Hung., **1**, 285, 1952.

О ТЕОРИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

К. ЛАДАНЫИ

Резюме

Исследовались связи благородных металлов на основе статистической теории металлов, разработанной Гомбашем. Модифицированный потенциал атомных корпусов получается полуэмпирическим путем — обобщением метода Гельмана. Показано, что в случае благородных металлов оригинальный метод Гельмана непригоден для приближения модифицированного потенциала. Результаты вычислений удовлетворительно согласуются с опытными данными.

NOTE ON THE NUCLEON SELF-ACTION IN THE CLASSICAL SCALAR MESON FIELD THEORY

By
J. SAWICKI

INSTITUTE OF THEORETICAL PHYSICS, UNIVERSITY OF WARSAW, WARSAW, POLAND

(Presented by K. F. Novobátzky — Received 2. VI. 1955)

The nucleon self-force terms in the equations of motion in the classical scalar meson field theory are evaluated in the case of a uniform circular motion for both the symmetric and retarded fields. The self-force is discussed in the case of the two-body problem.

Introduction

Contrary to the case of electrodynamics the Green's functions of the meson field equations are different from 0 in the interior of the light cone of the particle. As a consequence the equations of motion being of the same form as those of a point charge in an electromagnetic field contain — characteristic for the meson field — additional «self-force» terms.

Those terms are integrals over the entire «history» of the motion in the time symmetric case and over the previous motion in the retarded case. Physically they are due to the fact that the meson field does not necessarily propagate with the velocity of light. Therefore the particle might «catch up» with its own field, which will act on it just like an external field. In the electromagnetic case this cannot happen as the field propagates with the velocity of light and the particle necessarily moves with a smaller velocity.

For the scalar meson field these characteristic mesonic self-force terms coming from the regular part of the Green's function different from 0 inside the light cone were obtained e. g. by Havas [1]. However, Havas in the conclusion of his paper rejects these self-force terms which depend on the «history» of the motion without a more accurate analysis. He abandons the consequent field theory and comes to the theory with the «actio in distans».

The equations of motion containing the self-force terms are very complicated integro-differential equations, extremely difficult to solve for any given external force. One may, however, avert the problem and calculate the self-force and the external force for a certain possible motion of the nucleon.

The main result of this paper is the calculation of the self-force in some especially simple and typical case. This case will be the uniform circular motion of the nucleon; this example seems to be important for the problem of the

bound states, e. g. the two-body problem (the deuteron), besides it is rather the simplest analytically and very typical for the numerical estimations of the self-force.

For the scalar meson theory the self-force F_k may be written in the case of a uniform motion $\left(\Omega = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \text{const} \right)$ in the nonrelativistic form :

$$F_k(t_0) = \frac{g^2 \mu^2 c}{2} \Omega^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[\xi^k(t) - \xi^k(t_0)] J_2(\mu s)}{s^2} dt - \frac{g^2 \mu}{2c} \Omega \left[\frac{d}{dt'} \left(\xi^k(t') \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J_1(\mu s')}{s'} dt \right) \right]_{t'=t_0} \quad (1)$$

in the symmetric case and

$$F_k(t_0) = \frac{g^2}{3c^5} \Omega^{-1} (c^2 \ddot{v}_k(t_0) + \Omega^{-2} v_k(t_0) \cdot \dot{v}_p(t_0) \dot{v}_p(t_0)) + \frac{g^2 \mu^2 v_k(t_0)}{2c} \Omega + g^2 \mu^2 c \Omega^3 \int_{-\infty}^{t_0} \frac{[\xi^k(t) - \xi^k(t_0)] J_2(\mu s)}{s^2} dt - \frac{g^2 \mu}{c} \Omega \left[\frac{d}{dt'} \left(\xi^k(t') \int_{-\infty}^{t_0} \frac{J_1(\mu s')}{s'} dt \right) \right]_{t'=t_0} \quad (2)$$

in the retarded case, where g is the «mesic charge», μ the «mesic mass», $\xi^k(t)$ the position vector of the nucleon, $v_k(t)$ its velocity, $s = \{c^2(t - t_0)^2 - [\xi^k(t) - \xi^k(t_0)][\xi^k(t) - \xi^k(t_0)]^{1/2}\}^{1/2} = s(t)$; $s' = s(t')$.

The method of calculation of the self-action integrals consists in the use of the Lommel expansion [2] of the Bessel functions :

$$J_\nu(z\sqrt{1+k}) = (1+k)^{\nu/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-)^m \left(\frac{kz}{2}\right)^m}{m!} J_{m+\nu}^{(z)}, \quad (3)$$

where

$$z = \mu c(t - t_0), \quad \nu = 1, 2, \quad k = -[\xi^k(t) - \xi^k(t_0)][\xi^k(t) - \xi^k(t_0)]/c^2(t - t_0)^2.$$

This expansion converges everywhere, since in our case always $|k| \leq 1$

We shall calculate F_k for the motion on the circle $(\xi^1 - r_0)^2 + (\xi^2)^2 = r_0^2$ in the (ξ^1, ξ^2) plane given by

$$\left. \begin{aligned} \xi^1 &= r_0 (1 - \cos \omega_0 (t - t_0)) = 2r_0 \sin^2 \frac{\omega_0 \tau}{2}, \\ \xi^2 &= r_0 \sin \omega_0 (t - t_0) = r_0 \sin \omega_0 \tau, \\ \xi^3 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

where r_0 and $\omega_0 = \frac{v}{r_0}$ are constants and $\tau = t - t_0$.

In our case F_k does not depend on i_0 (i. e. is constant), because $\xi^k(t_0) = 0$ and $\Omega = \text{const.}$

The symmetric case

Because of the antisymmetry of the integrand in F_2 and because $\ddot{\xi}^2(t_0) = 0$, in our case $F_2 = 0$, i. e. the tangential self-force vanishes (the lack of radiation). For the first term of the radial component F_1 we find

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{g^2 \mu^2 c}{2} \Omega^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi^k(t) J_2(\mu s)}{s^2} dt = \\ &= \frac{2g^2 \mu^2 r_0}{c} \Omega^3 \int_0^\infty \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 \tau}{2} \cdot J_2 \left(\mu c \tau \sqrt{1 - \beta^2 \left(\frac{\sin \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\frac{\omega_0 \tau}{2}} \right)^2} \right)}{\tau^2 \left(1 - \beta^2 \left(\frac{\sin \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\frac{\omega_0 \tau}{2}} \right)^2 \right)} d\tau, \end{aligned} \quad (5)$$

where $\beta^2 = \frac{v^2}{c^2}$, since $r(\tau) = \sqrt{\xi^k \xi^k} = 2r_0 \sin \frac{\omega_0 \tau}{2}$.

It is easily seen that $f_1 = 0$ for the uniform rectilinear motion :

$$\lim_{r_0 \rightarrow \infty} f_1 = 0 \quad (r_0 \omega_0 = \text{const}).$$

On using the expansion (3) with $k = -\beta^2 \left(\frac{\sin \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\frac{\omega_0 \tau}{2}} \right)^2$ we find

$$f_1 = \frac{2g^2 \mu^2 r_0}{c} \cdot \Omega^3 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(c \mu)^m \beta^{2m}}{2^m m!} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\tau^2} \left(\frac{\sin \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\frac{\omega_0 \tau}{2}} \right)^{2m} \frac{J_{m+2}(\mu c \tau)}{\tau^m} d\tau. \quad (6)$$

All the integrals may be evaluated with the help of the Sonine-Dougall formula [3]

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} J_p(u\tau) J_q(v\tau) J_g(w\tau) \tau^{1-p} d\tau = \\ &= \frac{2^{1-p} (vw)^q}{u^p \Gamma(p-q) \Gamma\left(q + \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \int_0^A (n^2 - v^2 - w^2 + 2vw \cos \varphi)^{p-q-1} \sin^{2q} \varphi d\varphi. \end{aligned}$$

$$\text{where: } \begin{cases} A = \arccos, \frac{v^2 + w^2 - u^2}{2vw} & \text{for } (v-w)^2 < u^2 \leq (v+w)^2; \\ A = \pi & \text{for } (v+w)^2 \leq u^2; \end{cases}$$

(this formula is valid for $u, v, w > 0$; $\text{Rep}, \text{Req} > -\frac{1}{2}$).

Expressing $\sin^{2m+2} \frac{\omega_0 \tau}{2}$ in terms of $\sin^2 \nu \frac{\omega_0 \tau}{2}$ and making use of the equation $\frac{J_1^2(v\tau)}{2} = \frac{2 \sin^2 v\tau}{\pi v\tau}$ we find

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} \frac{\sin^{2m+2} \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\tau^{m+2}} J_{m+2}(\mu c \tau) d\tau = \\ &= \frac{\pi}{2^{m+1}} \sum_{k=0}^m (-)^{m-k} \binom{2m+2}{k} (m+1-k) \int_0^{\infty} J_{m+2}(\mu c \tau) \frac{J_1^2\left((m+1-k) \frac{\omega_0 \tau}{2}\right)}{\tau^{m+1}} d\tau. \end{aligned} \quad (7)$$

The Sonine-Dougall formula may then be used with $u = \mu c$, $v = w = (m + 1 - k) \frac{\omega_0}{2}$, $p = m + 2$, $q = \frac{1}{2}$. The first term of the series (6) is

$${}_0f_1 = \begin{cases} \frac{g^2 \mu^3 v}{3\omega_0} \Omega^3 \left[1 - \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\mu^2 c^2} \right)^{3/2} \right] & \text{for } \omega_0 \leq \mu c, \\ \frac{g^2 \mu^3 v}{3\omega_0} & \text{for } \omega_0 \geq \mu c. \end{cases} \quad (8)$$

The Compton frequency of the meson $\omega_{0c} = \mu c = \frac{m_0 c^2}{\hbar_1}$ is here distinguished: in this point ${}_0f_1 = {}_0f_1(\omega_0)$ changes its form (continuously). For $\omega_0 << \mu c$ we have

$${}_0f_1 \cong \frac{g^2}{2c^2} \Omega^3 \left(\frac{\mu v^2}{r_0} \right).$$

The situation is similar in the case of every ${}_nf_1$. The general term ${}_nf_1 = {}_nf_1(\omega_0)$ is too complicated to be given here. It may be easily proved that ${}_{n+1}f_1/{}_nf_1 \sim \beta^2$. For $\beta^2 \ll 1$ only the first two terms may be retained in the expansion (6).

If $\omega_0 \ll \mu c$ we may write

$$f_1 = \frac{g^2}{2c^2} \Omega^3 \left(\frac{\mu v^2}{r_0} \right) \left(1 + \frac{3}{2} \beta^2 + O(\beta^4) \right). \quad (9)$$

It is interesting that for $\omega_0 \geq \mu c$ ${}_nf_1$ may be expressed simply and the series (6) may be then summed.

It is even more convenient to use here the equation

$$\frac{J_{m+2}(\mu c \tau)}{\tau^{m+2}} = \left(\frac{\mu c}{2} \right)^{m+2} \cdot \frac{1}{\Gamma\left(m+2\right)} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \int_{-1}^{+1} (1-t^2)^{m+3/2} \cos \mu c t \tau dt. \quad (10)$$

Use is made also of the equation

$$\sin^{2m+2} \frac{\omega_0 \tau}{2} = \sum_{k=0}^{2m+2} (-)^{2m+2-k} \binom{2m+2}{k} \cdot \frac{e^{ik \frac{\omega_0 \tau}{2}} e^{i \left(k \frac{\omega_0}{2} - (2m+2) \frac{\omega_0}{2} \right) \tau}}{(2i)^{2m+2}}$$

and

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(k-m-1)\omega_0 \tau - i\mu c t \tau} d\tau = \delta((k-1-m)\omega_0 - \mu c t).$$

The final result for f_1 is

$$f_1 = g^2 \mu^3 r_0 \Omega^3 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\mu r_0)^{2m}}{m! (m+1)! (2m+3)} \quad \text{for } \omega_0 \geq \mu c. \quad (11)$$

Since $\omega_0 r_0 = v \leq c$ the condition $\omega_0 \geq \mu c$ yields $r_0 \leq \frac{1}{\mu}$. Let us observe that

$$I_1(2\mu r_0) = \frac{1}{i} J_1(i 2\mu r_0) = \frac{1}{\mu r_0} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\mu r_0)^{2k+2}}{k! (k+1)!}.$$

We see that for $\omega_0 \geq \mu c$ f_1 depends only on r_0 (is independent of ω_0). It is concluded that

$$f_1 = \frac{g^2}{r_0^2} \Omega^3 \int_0^{\mu r_0} u I_1(2u) du \quad \text{for } \omega_0 \geq \mu c \text{ i.e. } r_0 \leq \frac{1}{\mu}. \quad (12)$$

We shall now come to the second term of F_1 . For our circular motion we have

$$\begin{aligned} g_1 &= -\frac{g^2 \mu}{2c} \Omega \xi^1(t_0) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J_1(\mu s)}{s} dt = \\ &= -\frac{g^2 \mu v^2}{c^2 r_0} \Omega \int_0^{\infty} \frac{J_1\left(\mu c \tau \sqrt{1 - \beta^2 \left(\frac{\sin \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\frac{\omega_0 \tau}{2}}\right)^2}\right)}{\tau \sqrt{1 - \beta^2 \left(\frac{\sin \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\frac{\omega_0 \tau}{\tau}}\right)^2}} d\tau. \end{aligned} \quad (13)$$

The last integral may be evaluated by the same method as the integral in f_1 . Similarly as for f_1 we may write for $\omega \ll \mu c$

$$g_1 = -\frac{g^2}{c^2} \Omega \left(\frac{\mu v^2}{r_0}\right) \left(1 + \frac{1}{2} \beta^2 + 0(\beta^4)\right). \quad (14)$$

For $F_1 = f_1 + g_1$ we obtain from (8) and (14)

$$F_1 = -\frac{g^2}{2c^2} \Omega \left(\frac{\mu v^2}{r_0} \right) \left(1 - \frac{3}{4} \beta^2 + 0(\beta^4) \right) = -\frac{g^2}{2c^2} \left(\frac{\mu v^2}{r_0} \right) \left(1 - \frac{5}{4} \beta^2 + 0(\beta^4) \right). \quad (15)$$

We see that, because of the negative sign, F_1 for small β and for $\omega_0 \ll \mu c$ has inertial character as some excentric force. The problem arises as to the existence of such self-force. If the theory were valid even to some extent only, we might probably observe corrections to the rest mass of the nucleon due to the radial self-force of the type (15). Let us make a very rough estimation of the order of magnitude of F_1 for the problem of the deuteron.

Assuming $g^2 \sim 10^{-17}$ c. g. s., $\mu \sim 10^{13}$ c. g. s. $\beta \sim 10^{-1}$ we would obtain $F_1 \sim 10^{-2} \frac{g^2}{r_0}$ — comparable with the force of mutual interaction (about by one order of magnitude).

For $\omega_0 \geq \mu c$ g_1 may be evaluated similar to f_1 . We find

$$g_1 = -\frac{g^2}{c^2} \Omega \left(\frac{\mu v^2}{r_0} \right) \left[1 - \frac{2}{\mu r_0} \int_0^{\mu r_0} dw \int_0^w I_1(2u) du \right] \text{ for } \omega_0 \geq \mu c \text{ i. e. } r_0 \leq \frac{1}{\mu} \quad (16)$$

and finally for $F_1 = f_1 + g_1$ we obtain

$$F_1 = -\frac{g^2}{c^2} \Omega \left(\frac{\mu v^2}{r_0} \right) \left[1 - \frac{2}{\mu r_0} \int_0^{\mu r_0} dw \int_0^w I_1(2u) du \right] + \frac{g^2}{r_0^2} \Omega^3 \int_0^{\mu r_0} u I_1(2u) du \quad (17)$$

$$\text{for } \omega_0 \geq \mu c \text{ i. e. } r_0 \leq \frac{1}{\mu}$$

We may easily prove that

$$\lim_{r_0 \rightarrow 0} F_1 = 0.$$

The retarded case

The radial component of the self-force is in this case exactly the same as in the symmetric case. We shall now calculate the tangential component F_2 of the self-force from (2). The first term in (2) = T is the usual electrodynamic radiation damping term and the ξ^2 component of the last term in (2) is equal 0.

The only expression to evaluate in (2) is :

$$\begin{aligned} \Phi &= g^2 \mu^2 c \Omega^3 \int_{-\infty}^{t_0} \frac{[\xi^2(t) - \xi^2(t_0)] J_2(\mu s)}{s^2} dt = \\ &= \frac{g^2 \mu^2 r_0}{c} \Omega^3 \int_0^{\infty} \frac{\sin \omega_0 \tau J_2 \left(\mu c \tau \sqrt{1 - \beta^2 \left(\frac{\sin \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\frac{\omega_0 \tau}{2}} \right)^2} \right)}{\tau^2 \left(1 - \beta^2 \left(\frac{\sin \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\frac{\omega_0 \tau}{2}} \right)^2 \right)} d\tau. \end{aligned} \quad (18)$$

Using the method of the preceding section we find

$$\Phi = \frac{g^2 \mu^2 r_0}{c} \Omega^3 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(c\mu)^m \beta^{2m}}{2^m m! \left(\frac{\omega_0}{2} \right)^{2m}} \int_0^{\infty} \frac{\sin \omega_0 \tau \sin^{2m} \frac{\omega_0 \tau}{2}}{\tau^{m+2}} J_{m+2}(\mu c \tau) d\tau. \quad (19)$$

Since

$$\begin{aligned} \sin \omega_0 \tau \sin^{2m} \frac{\omega_0 \tau}{2} &= \frac{1}{2^{2m}} \sum_{k=0}^m (-)^{m+k} \binom{2m+1}{k} [\sin(m-k+1) \omega_0 \tau + \\ &\quad + \sin(m-k) \omega_0 \tau] \end{aligned}$$

and

$$J_{\frac{1}{2}}(a\tau) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin a\tau}{\sqrt{a\tau}}$$

we may evaluate all the integrals in (19) with the help of the formulas of Sonine and Schaftheilin for the integrals of the type

$$\int_0^{\infty} J_n(at) J_\nu(bt) t^{-x} dt \quad (\text{see [3]}).$$

The first term of the series (19) is

$$\begin{aligned}
 {}_0\Phi &= \frac{g^2 \mu^2 r_0}{c} \Omega^3 \int_0^\infty \frac{\sin \omega_0 \tau}{\tau^2} J_2(\mu c \tau) d\tau = \\
 &= \begin{cases} \frac{g^2 \mu^2 \omega_0}{2c} \Omega^3 \left(1 - \frac{2}{3} \left(\frac{\omega_0}{\mu c} \right)^2 \right) & \text{for } \omega_0 \leq \mu c, \\ \frac{g^2 \mu^4 r_0 c}{8\omega_0} \Omega^3 {}_2F_1 \left(1, \frac{1}{2}; 3; \left(\frac{\mu c}{\omega_0} \right)^2 \right) & \text{for } \omega_0 > \mu c, \end{cases} \quad (20)
 \end{aligned}$$

where ${}_2F_1 \left(1, \frac{1}{2}; 3; x \right)$ is the hypergeometric function.

The general term ${}_n\Phi$ is too complicated to be given here. It may be easily proved that ${}_{n+1}\Phi / {}_n\Phi \sim \beta^2$. For $\beta^2 \ll 1$: $\Phi \approx {}_0\Phi$. For $\omega_0 \ll \mu c$ and $\beta^2 \ll 1$ one may write $\Phi = \frac{g^2 \mu^2 v}{2c} \Omega^3 (1 + \beta^2 + 0(\beta^4))$, and $F_2^{\text{mes}} = \frac{g^2 \mu^2 v}{2c} \Omega - \Phi$ is of the order $g^2 \mu^2 \beta^5$. F_2/T is of the order $\mu^2 r_0^2 \beta^2$. For $\mu r_0 \sim 1$ and $\beta \sim 10^{-1}$ F_2^{mes} is unimportant as compared with T . It is, however, important for $r_0 \gg \frac{1}{\mu}$.

Acknowledgments

I am much indebted to Doz. J. Werle for suggesting to me the problem and for many helpful discussions. I am grateful to Prof. L. Infeld for his kind interest in this work.

REFERENCES

1. P. Havas, Phys. Rev., **87**, 309, 1952.
2. G. N. Watson, «A Treatise on the Theory of Bessel Functions», p. 143. Cambridge University Press, 1949.
3. W. Magnus and F. Oberhettinger, «Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik», pp. 35 and 37, Springer Verlag, Berlin, 1943,

К РЕАКЦИИ НУКЛЕОННОГО СОБСТВЕННОГО ПОЛЯ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СКАЛЯРНОГО МЕЗОННОГО ПОЛЯ

Й. САВИЦКИ

Резюме

Определяются составляющие реакции нуклеонного собственного поля уравнения движения классической скалярной теории мезонного поля для случая равномерного кругового движения относительно симметричного запаздывающего поля. Реакция собственного поля рассматривается в случае проблемы двух тел.



DAS ENERGIESPEKTRUM DES IONENSTRAHLS EINER HOCHFREQUENZIONENQUELLE

Von
J. ERŐ

ZENTRALFORSCHUNGSINSTITUT FÜR PHYSIK, ABTEILUNG FÜR ATOMPHYSIK, BUDAPEST

(Vorgelegt von G. Szigeti. — Eingegangen: 29. VI. 1955)

Auf Grund der Langmuirschen Sondentheorie muss die Energie des aus der Hochfrequenzionenquelle heraustretenden Ionenstrahls mit der an die Entladungsröhre angelegten Gleichspannung übereinstimmen; die Energiestreuung kann nicht mehr als einige Volt betragen. Die Anzahl der Ionen, die in der Dunkelschicht vor der Kathode entstehen und eine stark abweichende Energie haben, kann nicht mehr als 1–2% der Gesamtzahl der Ionen ausmachen. In der Energieverteilung tritt — zufolge des anwesenden Hochfrequenzfeldes — eine Verschiebung ein: sowohl die mittlere Energie der Ionen wie auch die Energiestreuung können sich erhöhen.

Die Messungen, die mit einem elektrostatischen Ablenker ausgeführt wurden, zeigten eine bedeutend grössere Energiestreuung, als auf Grund der Theorie zu erwarten war. Der Grund für die grosse Energiestreuung muss in den bei der Kathode entstehenden Durchschlägen gesucht werden. Die Durchschläge konnten jedoch durch Reinigung der Kathodenfläche und durch eine entsprechende Konstruktion behoben werden, wodurch auch die Energiestreuung bis zu 40–50 V herabgesetzt werden konnte. Die mittlere Energie ergab sich bei einer speziellen Entladungsröhre um 50–100 V grösser als die an die Röhre angelegte Gleichspannung.

Die in dem Energiespektrum bei geringeren Energien auftretenden Linien werden nicht von aus der Ionenquelle austretenden Ionen hervorgerufen.

Einleitung

Die Hochfrequenzionenquelle besitzt anderen Typen gegenüber den grossen Vorteil, dass die Energiestreuung des heraustretenden Ionenstrahls gering ist. Dies folgt in erster Linie aus rein theoretischen Überlegungen, es ist aber auch durch verschiedene experimentelle Ergebnisse unterstützt wie z. B. die bei der Massenanalyse erhaltenen schmalen Spektrallinien oder auch *Thomson's* diesbezügliche Messungen [1]. Aus theoretischen Gründen ist auch zu erwarten, dass die mittlere Energie der Ionen mit der an die Entladungsröhre angelegten Spannung übereinstimmt. Dies wurde durch einige indirekte Messungen auch bewiesen [2]. Direkte Messungen des vollständigen Energiespektrums des Ionenstrahls wurden jedoch bisher noch nicht ausgeführt; auch die Messungen zur Bestimmung der Energiestreuung bezogen sich nur auf einen Spezialfall. Es war daher das Ziel dieser Arbeit, das vollständige Energiespektrum einer in normalem Betrieb arbeitenden Ionenquelle aufzunehmen.

Das theoretisch zu erwartende Energiespektrum

Zwei verschiedene Effekte bestimmen die theoretische Form des Energiespektrums: Die Spannungsverhältnisse, welche bei den ins Plasma der Gasentladungen eingeführten Sonden entstehen mit unseren Kenntnissen über den Entstehungsort der Ionen geben uns ein annäherndes Bild über die Energieverteilung der Ionen. Das anwesende Hochfrequenzfeld wird aber dieses ein wenig verändern.

a) Die Untersuchung der Spannungsverteilung auf Grund der Sondentheorie

Da die Thonemansche Hochfrequenzionenquelle mit Sondenextraktion arbeitet, ist die Spannungsverteilung auf Grund der *Langmuirschen* Sondentheorie leicht berechenbar [3]. Nehmen wir an, dass die Ionenkonzentration bzw. die Elektronenkonzentration im Plasma einer Gasentladung $n_i = n_e = n$ und die Temperatur T_i bzw. T_e ist. Legen wir jetzt eine ebene Elektrode ins Plasma. Ihr Potential sei, im Verhältnis zum Plasma, U_p . Die Stromstärke an der Elektrode wird nun durch die Differenz zwischen einfallenden Ionen und Elektronen bestimmt. Wenn die Elektrode negativer ist als das Plasma, dann wird die Ionenstromdichte von der Spannung unabhängig: $i_i = ne \left(\frac{kT_i}{2\pi m_i} \right)^{1/2}$. Die Elektronenstromdichte verändert sich dagegen exponentiell

$$i_e = ne \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{eU_p}{kT_e} \right).$$

Die gesamte Stromdichte ist:

$$i_- = ne \left(\frac{kT_i}{2\pi m_i} \right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{T_e m_i}{T_i m_e} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{eU_p}{kT_e} \right) \right]. \quad (1)$$

Falls die Elektrode positiv ist, bleibt der Elektronenstrom konstant, und der Ionenstrom ändert sich mit der Spannung. In diesem Falle ist die Stromdichte

$$i_+ = -en \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{T_i m_e}{T_e m_i} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{eU_p}{kT_i} \right) \right]. \quad (2)$$

Wenn zwei ebene Elektroden mit gleicher Fläche in das Plasma eingeführt werden und zwischen diesen eine Spannungsdifferenz U_1 zustandekommt, muss eine solche Spannungsverteilung entstehen, bei der die Stromstärke an beiden Elektroden übereinstimmt. Die Spannungsdifferenz bei der Kathode

zwischen Plasma und Elektrode sei U_k . Für $U_k \gg \frac{kT_e}{e}$ erreicht der positive Kathodenstrom einen Sättigungswert. In diesem Falle werden nur Ionen die Elektrode erreichen und die Sättigungsstromdichte wird:

$$i_+ = ne \left(\frac{kT_i}{2\pi m_i} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Wäre nun die Anode positiver als das Plasma, dann würde dort der Elektronenstrom den Sättigungsstrom an der Kathode vielfach übertreffen. Das ist leicht zu verstehen, da teilweise die Elektronentemperatur bedeutend grösser ist als die Ionentemperatur ($T_e \gg T_i$) und auch $m_e \ll m_i$ ist. Der Anodenstrom wird nur in dem Falle mit dem Kathodenstrom übereinstimmen, wenn das Plasma zu einem Potential aufgeladen wird, die einige Volt positiver ist als das der Anode. Im Falle $U_k \gg kT_e/e$ ist der Kathodenstrom durch die Gleichung (3) gegeben, während der Anodenstrom, durch die Gleichung (1) dargestellt ist. Die zwei Ströme müssen einander gleich sein:

$$ne \left(\frac{kT_i}{2\pi m_i} \right)^{1/2} = -ne \left(\frac{kT_i}{2\pi m_i} \right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{T_e m_i}{T_i m_e} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{eU_p}{kT_e} \right) \right].$$

Die Spannungsdifferenz zwischen Plasma und Anode ist also:

$$U_p = \frac{kT_e}{e} \left[\ln \frac{T_e m_i}{T_i m_e} - \ln 2 \right]. \quad (4)$$

z. B. $T_e = 10^4$ °K, $T_i = 300$ °K, dann wird $U_p = -5$ V.

Das Plasma ist also positiver als die Kathode, sogar positiver als die Anode. Vor der Kathode besteht ein Spannungsabfall, der einige Volt grösser ist als die Spannung zwischen den Elektroden. Vor der Anode ist die Spannungsdifferenz nur einige Volt.

Die obigen Überlegungen beziehen sich auf ebene Elektroden. Bei einer Hochfrequenzionenquelle sind die Verhältnisse ganz ähnlich. In das Plasma, welches durch das Hochfrequenzfeld zustande kommt, werden zwei Elektroden eingeführt. Zwischen diesen entsteht eine Potentialdifferenz von einigen Tausend Volt. Die Abweichung besteht nur in der Form der Elektroden, die in diesem Falle nicht eben sind. So hängt der Strom nicht nur von der unter (1) angegebenen Stromdichte, sondern auch von der Grösse der zwischen Plasma und Dunkelschicht bestehenden Grenzfläche ab. Es ist wohl möglich, dass demzufolge in der Potentialverteilung einige Veränderungen entstehen, aber das Plasma wird auch hier, in guter Näherung, das Potential der positiven Anode übernehmen. Zufolge der grossen Konzentration der Ladungsträger ist das Plasma selbst equipotentiell; der ganze Spannungsabfall beschränkt sich

auf die Dunkelschicht, die sich vor der Kathode befindet und nur einige mm dick ist [3].

Es soll nun untersucht werden, über welche Energie die Ionen verfügen, die die Ionenquelle verlassen. Die Kathode, und durch den Kathodenkanal der Beschleunigungsraum, wird in den meisten Fällen durch Ionen erreicht, die aus dem Plasma kommen. In der Dunkelschicht entstehen nämlich Ionen in geringer Anzahl, weil hierher wegen des zwischen Plasma und Kathode bestehenden starken elektrischen Feldes Elektronen aus dem Plasma nicht eintreten können. Ionen in der Dunkelschicht können nur entweder durch die von der Kathode heraustretenden Sekundärelektronen, oder durch die aus dem Plasma kommenden Ionen erzeugt werden. Bei dem Aufprallen eines Hydrogenions von 3—4000 V treten aus Aluminium durchschnittlich 0,5 Sekundärelektronen aus [4]. Diese Elektronen durchdringen die Dunkelschicht und ionisieren die dort befindlichen Gasteilchen. Bei einer Energie von cca 1000 eV ist die differentielle Ionisation im Hydrogen cca 1/cm Hgmm [4]. In der 4—5 mm dicken Dunkelschicht bei einem Druck von 10^{-2} Hgmm wird also nur etwa 0,5 % der Elektronen Ionen erzeugen. Wird der Wirkungsgrad der Sekundäremission berücksichtigt, so betragen die auf diese Weise zustandekommenden Ionen nur 0,2—0,3% der aus dem Plasma kommenden Ionen.

Aus dem Plasma austretende Ionen können auch unmittelbar, zufolge eines Ladungsaustausches neue Ionen erzeugen [5]. Die mit grosser Geschwindigkeit laufenden Ionen stossen an neutrale Gasteilchen an und übergeben ihnen ihre Ladung. Dadurch entsteht neben einem Gasmolekel von grosser Geschwindigkeit ein Ion von geringer Energie. Bei der vorhandenen Spannung und dem angewandten Druck ist die Wahrscheinlichkeit eines Ladungsaustausches cca 1 %.

Bezüglich des Energiespektrums eines die Ionenquelle verlassenden Ionenstrahls können wir jetzt folgendes feststellen: Der grösste Teil der Ionen stammt aus dem Plasma, dort ist ihre thermische Energie unter 1 eV. Der zwischen Kathode und Plasma herrschenden Spannungsdifferenz gemäss erhalten sie in der Dunkelschicht eine Energie von 4—5000 V, neben welcher die Streuung von 1 eV als unbedeutend zu bezeichnen ist. Diese Ionen können also als monenergetisch betrachtet werden; ihre Energie entspricht dem Plasmapotential, welches in guter Näherung mit der Spannung der positiven Elektrode übereinstimmt. Eine hiervon abweichende Energie besitzen jedoch jene Ionen, die entweder durch Sekundärelektronen oder durch Ladungsaustausch in der Dunkelschicht entstanden sind. Ihre Energie wird durch das Potential des Entstehungsorts bestimmt, welches immer geringer ist als das Plasmapotential. Wie wir aber bereits festgestellt haben, macht dieser Teil nur 1—2 % der Gesamtanzahl aus. Also nur ein geringer Bruchteil der Ionen hat eine in Gewicht fallende Energiestreuung, der grösster Teil verlässt die Ionenquelle mit einer Energie, die der Energie des Plasmapotentials entspricht.

b) Die Wirkung des Hochfrequenzfeldes

Das zwischen Anode und Plasma, bzw. zwischen Kathode und Plasma bestehende Hochfrequenzfeld kann den Wert sowohl der mittleren Energie wie auch den der Energiestreuung verändern.

Die Veränderung der mittleren Energie

Nach Kirchner's Messungen [6] treten aus dem Plasma einer Hochfrequenz-Gasentladung Ionen aus, die etwa 100 eV Energie haben. Der Grund hierfür ist in dem Umstand zu suchen [7], dass das Plasma — zufolge der grossen Beweglichkeit der Elektronen — auf eine positive, annähernd der hochfrequenten Spannung entsprechende Gleichspannung aufgeladen wird. Um diese Er-

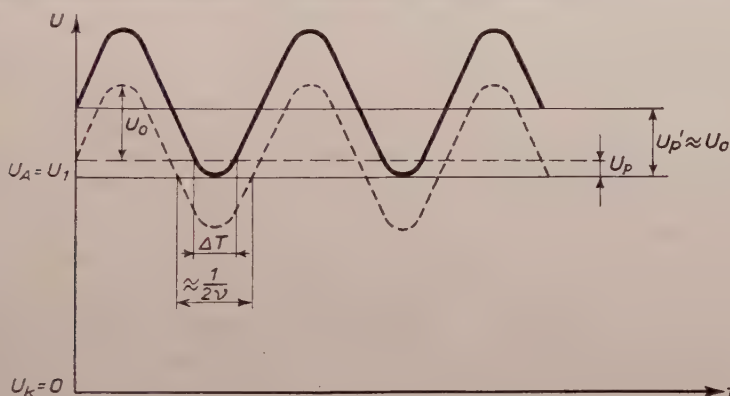


Fig. 1. Die Veränderung des mittleren Wertes des Plasmapotentials unter der Wirkung des zwischen Plasma und Anode angelegten Hochfrequenzfeldes

scheinung zu untersuchen und sie bei den im Falle einer Ionenquelle bestehenden Verhältnissen anwenden zu können, betrachten wir wieder ein sich zwischen benachbarten Elektroden befindliches Plasma. In diesem Fall sei U_0 der Maximalwert der zwischen Elektroden und Plasma bestehenden hochfrequenten Spannung. Wenn zwischen den beiden Elektroden die Gleichspannung U_1 vorhanden ist, dann wird das Plasmapotential auch in diesem Falle dadurch bestimmt, dass der Mittelwert der Stromstärke auf der Kathode und auf der Anode übereinstimmen muss. Bei genügend grosser Gleichspannung kommt auf die Kathode der Sättigungsionenstrom, der von dem zwischen Anode und Plasma bestehenden Potentialunterschied unabhängig ist. Mit diesem muss der zeitliche Mittelwert des Stromes bei der Anode übereinstimmen. Sollte zwischen Anode und Plasma nur die ursprüngliche Spannungsdifferenz U_p von einigen Volt vorhanden sein und würde ihr die um eine Grössenordnung höhere Wechselspannung U_p überlagert, dann wäre die Anode beinahe während einer ganzen Halbperiode positiver als das Plasma (Fig. 1, gestrichelte Linie). Dies würde zufolge der grossen

Beweglichkeit der Elektronen einen bedeutend grösseren Strom ergeben als der Sättigungsstrom bei der Kathode. Deswegen erhöht der Mittelwert der Spannungsdifferenz U_p , welche zwischen Plasma und Anode besteht, auf $U_p \approx U_0$, so dass die Anode nur in einem Bruchteil ΔT der Periode einen grösseren Strom als der Kathodenstrom erhält. Das Potential des Plasmas wird demzufolge eine dem zweifachen Maximalwert ($2U_0$) der Wechselspannung entsprechende Schwingung aufweisen und sein Mittelwert um $U_p \approx U_0$ grösser sein als das Potential der Anode.

Bei Ionenquellen ist die Lage ganz ähnlich, jedoch nur dann, wenn zwischen Anode und Plasma eine unmittelbare Verbindung besteht. Bei solchen Entladungsröhren, wo die Anode von dem Plasma streng abgeschirmt ist, werden offenbar wesentliche Abweichungen auftreten.

Die Vergrösserung der Energiestreuung

Aus den oben angeführten Überlegungen geht klar hervor, dass auch die Spannung zwischen Plasma und Kathode keinen konstanten Wert hat, sondern zwischen U_1 und $U_1 + 2U_0$ mit dem hochfrequenten Feld schwankt. Untersuchen wir jetzt, wie weit sich die Energie der Ionen unter der Wirkung des Hochfrequenzfeldes verändert. Die in dem Plasma befindlichen Ionen werden — wegen der grossen Trägheit — durch das Hochfrequenzfeld nicht sehr beeinflusst. Die Maximalenergie der Ionen, die sich unter der Wirkung eines elektrischen Wechselfeldes der Frequenz ν und der Feldstärke E_0 bewegen, ist

$$\mathcal{E} = \frac{2E_0^2}{\nu^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot e.$$

Protonen z. B. können höchstens 0,1 eV Energie aufnehmen, auch wenn die Feldstärke $E_0 = 100$ V/cm und die Frequenz $\nu = 70$ Mc/sec ist. Im Plasma kommen solche Feldstärken im allgemeinen nicht vor und es ist diesem Umstand zuzuschreiben, dass die Energiestreuung der aus dem Plasma heraustretenden Ionen auch diesen Wert nicht erreichen kann.

Es besteht jedoch die Möglichkeit einer hochfrequenten Energiemodulation, wenn die Ionen — unter der Wirkung einer überlagerten Gleichspannung — den hochfrequenten Potentialunterschied sehr schnell durchlaufen. Ist die Laufzeit kürzer als eine Halbperiode, so kann das Ion in erster Näherung eine dem durchschnittlichen Potential entsprechende Energie aus dem Hochfrequenzfeld übernehmen, die nun grössenordnungsmässig mit der hochfrequenten Spannung übereinstimmt. Es kann leicht ausgerechnet werden, dass ein Teilchen von spezifischer Ladung e/m und einer Anfangsgeschwindigkeit $v = 0$ eine Strecke d nur dann in kürzerer Zeit als die Halbperiode durchlaufen wird, wenn

Die Gleichspannung zwischen den beiden Endpunkten der Strecke $U_0 > 8 \left(\frac{m}{e} \right) d^2 \nu^2$ ist. Wenn also zwischen Plasma und Anode einer Hochfrequenzionenquelle ein hochfrequenter Spannungsunterschied besteht, so kann eine hochfrequente Energiemodulation schon bei einer Gleichspannung von 3–4000 V stattfinden, wenn die Frequenz $\nu = 70 \text{ Mc/sec}$ ist und die Dunkelschicht $d = 3 \text{ mm}$ dick ist.

Fassen wir jetzt unsere sich auf das Energiespektrum beziehenden Überlegungen zusammen. Auf Grund der Sondentheorie ist zu erwarten, dass die Ionen die Ionenquelle mit einer der Aussaugspannung entsprechenden Energie und mit grosser Energiehomogenität verlassen. Die Verhältnisse sind aber durch die Anwesenheit des Hochfrequenzfeldes bedeutend verändert: die Gleichspannungskomponente des Plasmapotentials und dadurch auch die mittlere Energie der Ionen erhöht sich mit dem Höchstwert der Wechselspannung und die Energiestreuung kann bei solchen Aussaugspannungen, bei denen die Laufzeit der Ionen in der Dunkelschicht mit der Periode vergleichbar ist, auch die Grösse der Wechselspannung erreichen.

Die Ausmessung des Energiespektrums

Das vollständige Energiespektrum der Hochfrequenzionenquelle experimentell wurde bisher noch nicht bestimmt; obwohl wir aus gewissen Messangaben auf die Richtigkeit der obigen Überlegungen schliessen können. Einige Messungen zeigen [2], dass bei der Fokussierung des aus der Ionenquelle heraus tretenden Ionenstrahls aus dem Wert der Fokussierungsspannung festgestellt werden kann, dass die Energie der Ionen dem Sondenpotential nahekommt. Angaben über die Energiestreuung erhält man aus magnetischen Analysen des Ionenstrahls. Bei diesen Analysen wurden «flat top» Spektrallinien beobachtet, welche auf kleine Geschwindigkeitsinhomogenitäten, bzw. kleine Energiestreungen schliessen liessen. Aus den Resultaten der magnetischen Analysen kann festgestellt werden, dass die Streuung nicht mehr als 8–10 % beträgt [8].

Genauere Untersuchungen über die Energiestreuung des Ionenstrahls wurden durch Thoneman ausgeführt [1]. Seinen Angaben gemäss ist die Energiestreuung von mehr als 90 % der Ionen geringer als 40–50 V. Leider können diese Messungen nicht als befriedigende betrachtet werden. Bei der Aufnahme des Energiespektrums war die Ionenquelle mit einem Netz umgeben, damit die Axialkomponente des Hochfrequenzfeldes keine Energiemodulation verursachte. Die Ionenquelle arbeitete also keinesfalls unter Betriebsverhältnissen, sogar die Zündung konnte nur mit Hilfe eines Tesla-Transformators bewerkstelligt werden. Ein anderer Mangel dieser Messung war, dass Thoneman nicht

den aus der Ionenquelle unmittelbar heraustretenden Ionenstrahl analysierten sondern ihn erst durch ein Fokussierungsfeld von 10 kV hindurchgehen liess. Bei richtiger Einstellung der Linse wurde der Strahl auf den Spalt des Spektrographen fokussiert und es kommt damit eine natürliche Energieselektion zustande. Die Dichte der Ionen, die über eine der Fokussierungsspannung entsprechend Energie verfügten, war auf dem Abbildungsort offenbar grösser als die Dichte der Ionen, deren Energie von dieser abweicht.

Das Ziel der folgenden Untersuchungen war die Aufnahme des Energiespektrums unter Vermeidung der beschriebenen Mängel, d. h. die Analyse des

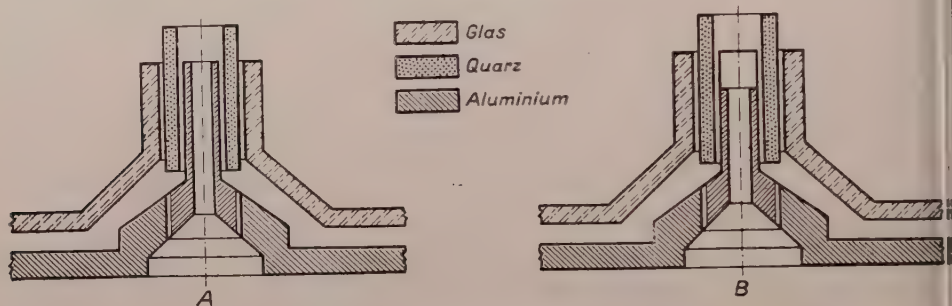


Fig. 2. Die Kathode der Ionenquelle a) ursprüngliche Ausbildung, b) modifiziertes Kathodenrohr

unmittelbar aus der Ionenquelle heraustretenden Strahls bei einer im normalen Betrieb arbeitenden Ionenquelle.

Die Ionenquelle wurde in der durch Moak—Reese—Good geschilderte Konstruktion aufgebaut, welche eigentlich eine Abänderung des Thonemannschen Systems ist. Die Frequenz des verwandten Oszillators war 70 Mc/sec, seine Leistung cca 150 W. Die Energie erreichte den die Anregungsspule enthaltenden Schwingungskreis durch eine induktive Koppelung. In der unmittelbaren Nähe der Anregungsspule befanden sich permanente Magnete, die ein senkrechtes Magnetfeld von etwa 50 Gauss Intensität herstellten. In der Entladungsröhre war der Gasdruck cca 10^{-2} Hgmm. Der am Ende der Entladungsröhre befindlichen Wolframelektrode konnte eine von 0 bis 5 kV regulierbare Spannung zugeschaltet werden. Die Umgebung der Kathode wurde auf Grund des erwähnten Artikels ausgeführt und ist in Fig. 2a dargestellt. Die Kathode war ein Aluminiumrohr von 15-mm Länge und 2 mm Durchmesser. Der Ionenstrom hängt stark von der Lage der abschirmenden Quarzröhre ab. Je besser diese vorgeschoben ist, umso kleiner wird der Bogenstrom: dieser fällt von 10–15 mA auf 3–4 mA ab. Der Ionenstrom erhöht sich gleichzeitig von 100–150 μ A auf 7–800 μ A. Der Ionenstrahl verlässt die Ionenquelle in einem Kegel von 15–20°. Die ersten Untersuchungen wurden mit dieser Kathodenkonstruktion ausgeführt, aber der Betrieb der Ionenquelle erwies sich als unbefriedigend.

Der Ionenstrom fiel in kurzer Zeit — nach einem 5–10 stündigen Betrieb — auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{10}$ seines Anfangswertes ab: gleichzeitig vergrößerte sich der Bogenstrom und es entstanden grobe Veränderungen auf der Innerfläche des Kathodenkanals. Die Instabilität der Ionenquelle konnte durch die in Fig. 2b sichtbare Kathodenform vermieden werden. Auch mit dieser Form war es möglich — bei einem Bogenstrom von 3–4 mA — einen Ionenstrom von 7–800 μA zu erreichen. Die Divergenz des Ionenstrahls beträgt aber in diesem Falle nicht mehr

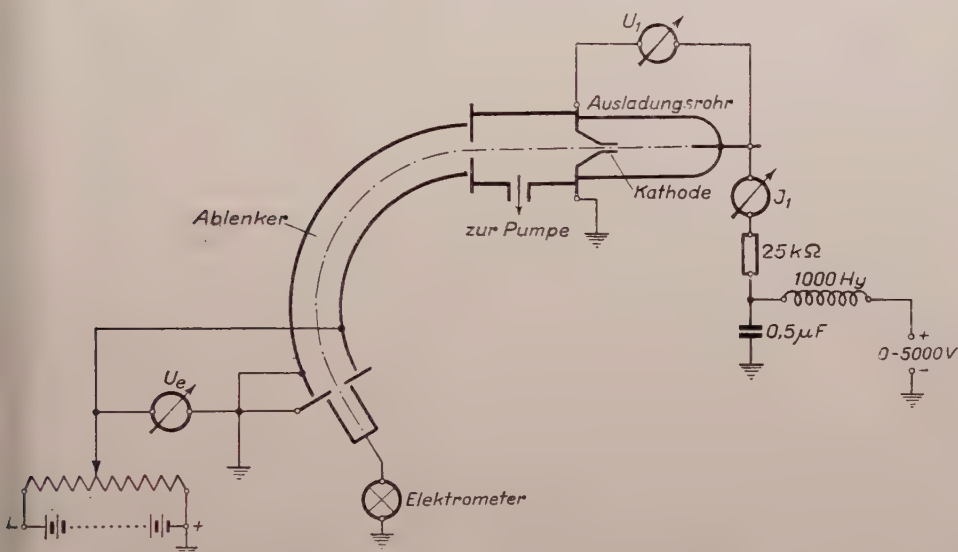


Fig. 3. Das Schaltungsschema der Energiemessung

als 3–4°, wodurch die weitere Fokussierung ohne Anwendung einer Kondensorlinse ermöglicht wurde. Mit dieser, der von Reifenschweiler [3] ausgearbeiteten Kathodenausbildung ähnlichen Konstruktion erwies sich die Ionenquelle als sehr stabil; nach einem beinahe 100 stündigen Betrieb trat bisher keine Veränderung ein.

Während der Messungen des Energiespektrums erreichten die aus der Ionenquelle heraustretenden Ionen die in einer Entfernung von 30 cm angebrachte Messspalte ohne weitere Beschleunigung oder Fokussierung. Die Energiemessung fand durch Ablenkung in einem radialen elektrischen Feld von 127° statt. Die zwei kreisbogenförmigen Elektroden waren Kupferplatten mit einem Radius von $r_1 = 159,7$ mm, bzw. $r_2 = 167,4$ mm. Aus den Elektrodenabmessungen geht hervor, dass das Auflösungsvermögen des Apparats bei einem Spalt von 1 mm ungefähr 160 ist.

Die Energie der zwischen den Platten durchlaufenden Teilchen ist zu der an die Elektroden angelegten Spannung proportional: $\mathcal{E} = AU_e$. Der Wert des Faktors A ist durch die geometrischen Daten des Apparats gegeben: $A =$

= 10,04. Die Kontrollmessungen ergaben einen hiermit innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmenden Wert. Das vollständige Schaltungsschema der Energiemessung ist in Fig. 3 dargestellt.

Die Messergebnisse

Für die ersten Messungen wurde die in Fig. 2a dargestellte Kathode (im folgenden: Kathode A) in die Ionenquelle eingebaut und der durch diese Anordnung erzeugte Ionenstrahl untersucht. Unter Betriebsverhältnissen, wenn also die Intensität des Ionenstrahls einige hundert μA betrug und der Bogenstrom in der Entladungsröhre dementsprechend $I_1 = 4 \text{ mA}$ war, wurde das in Fig. 4 gezeigte breite Energiespektrum (Kurve A) erhalten. Bei herabgesetzter Stromstärke (bei geringerer Hochfrequenzleistung oder bei einem kleineren Magnetfelde, verringert sich jedoch die Energiestreuung auf cca $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Wertes (Kurve B). In beiden Fällen ist die Spannung an der Entladungsröhre $U_1 = 2000 \text{ V}$. Wie aus der Abbildung abgelesen werden kann, ist die Streuung bei 4 mA 2–300 V während sie bei $I_1 = 0,3 \text{ mA}$ Bogenstrom nur 50–60 V beträgt. Diese bei grossen Bogenströmen auftretende grosse Energiestreuung konnte natürlich nicht mit der Erhöhung der thermischen Ionenenergie erklärt werden, da 100 eV einer Temperatur von ungefähr 10^6 K entspricht. Die grosse Energiestreuung konnte auch nicht aus dem Hochfrequenzfeld stammen, da ihr Wert ausschliesslich von dem Bogenstrom abhängig war. Die Streuung verringerte sich auch in dem Falle, wenn ein gleich grosses oder sogar noch grösseres Hochfrequenzfeld vorhanden war, und wenn nur der Bogenstrom auf irgendeine Weise, z. B. durch Abnahme des Anregungsmagnetfeldes, herabgesetzt wurde.

Der wahrscheinlichste Grund für die grosse Energiestreuung ist irgendeine Veränderung des Plasmapotentials. Die oszilloskopischen Untersuchungen der Sondenspannung zeigten wirklich eine Schwankung von cca 2–300 V. Diese Schwankung besteht aus impulsartigen negativen Spannungsschössen deren Anzahl sich schnell mit der Stromstärke erhöht. Die Impulse stammen von den Stromschössen her, die in der Entladungsröhre entstehen. Die Stromschössen verursachen an dem die Stabilität der Entladung sichernden Schutzwiderstand impulsartige Spannungsabfälle. Diese beginnen mit einer scharfen Spitze von 1–2 μsec und verschwinden nach einem 3–40 μsec dauernden Plateau von 2–300 V. Ihre Grösse und Form sind einander ganz ähnlich, ihre Anzahl vermehrt sich schnell mit dem Bogenstrom. Während bei 0,5 mA ungefähr 100 Impulse pro Sekunde erscheinen, wird ihre Anzahl bei 4–5 mA sosehr vermehrt, dass die einzelnen Impulse voneinander nicht zu unterscheiden sind.

Der Ursprung der Stromschösse muss in der Umgebung der Kathode gesucht werden. Ihr Erscheinen ist hier von kleinen Lichtblitzen begleitet, was darauf

hinweist, dass zwischen Plasma und Kathode Durchschläge zustandekommen. Dies ist umso wahrscheinlicher, als der ganze Spannungsabfall auf die dünne Dunkelschicht vor der Kathode beschränkt ist. Das Auftreten der Impulse macht natürlich die beträchtliche Energiestreuung und ihre Stromabhängigkeit verständlich. Bei grosser Stromstärke wird nämlich die auf der Sonde befindliche Gleichspannung von einem Rausch von 2—300 V überlagert, so dass die Ionen, welche die Ionenquelle verlassen, dieselbe Energiestreuung besitzen.

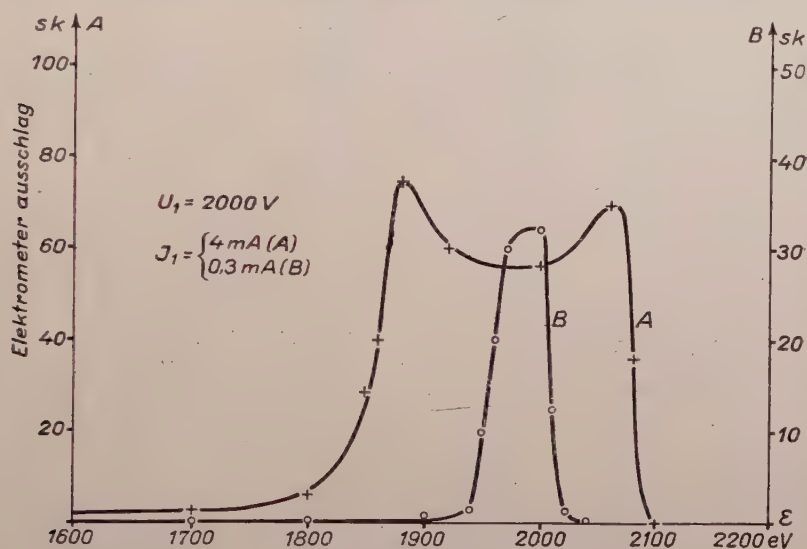


Fig. 4. Das Energiespektrum mit Kathode A

Aus dem Obenangeführten folgt, dass die Energiehomogenität des Ionenstrahls durch Behebung der Impulse bedeutend erhöht werden kann. Es wurde durch mit verschiedenen Kathoden ausgeführte Untersuchungen bewiesen, dass der Grund für die Durchschläge in den auf der Oberfläche der Kathoden befindlichen Verunreinigungen gesucht werden muss. Bei Anwendung ganz reiner Kathoden verschwinden die Durchschläge praktisch ganz. Nach längerem Betrieb (cca 10 Stunden) bildete sich jedoch eine dünne Schicht auf der Kathodenoberfläche aus. Ihr Ursprung muss vermutlich in der Ablagerung der in dem Gasraum befindlichen organischen Verunreinigungen (in erster Linie die von der Diffusionspumpe stammenden Öldämpfe) gesucht werden. Diese Schicht war besonders an jenem Teil der Kathode bemerkbar, welcher der Ionenbombardierung ausgesetzt war. Auf den derart verunreinigten Kathodenflächen erscheinen dann Lichtblitze bzw. Durchschläge in grosser Zahl. Da die Durchschläge nach Reinigung der Kathodenoberfläche nur für eine kurze Zeit verschwinden, schien es zweckmässig die Kathodenform so zu modifizieren, dass die Kathodenoberfläche von dem Plasma abgeschirmt wird und vom

Effekt der Ionenbombardierung verschont bleibt. Die in Fig. 2b gezeigte Kathodenform (Kathode B) ist auch von diesem Gesichtspunkt aus sehr günstig. Zufolge der Kante, welche sich vor der Kathode befindet und eine Wandbreite von 0,1 mm und eine Höhe von 3 mm hat, erreichen die Ionen den Kanal in Form eines konzentrierten Bündels, wodurch auch die Ionenbombardierung bedeutend herabgesetzt wird. Durchschläge werden dadurch beinahe vollkommen behoben. Nach dem bereits erwähnten, beinahe 100 stündigen Betrieb konnten, bei einer

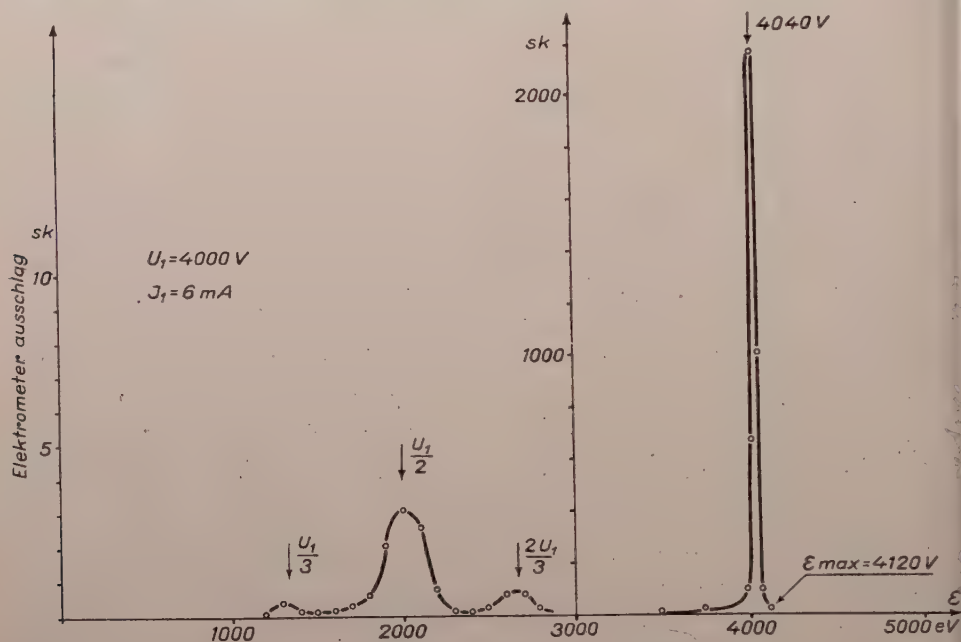


Fig. 5. Das Energiespektrum mit Kathode B

Aussaugspannung von 4000 V, und bei einem Bogenstrom von 6 mA, nur 5–10 Durchschläge pro Sekunde beobachtet werden.

Durch das Verschwinden der Impulse wurde natürlich auch die Energiestreuung vermindert, und deswegen musste das Energiespektrum auf genauere Weise untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde das Auflösungsvermögen — durch Herabsetzung der Spaltbreite auf 0,5 mm — bis auf 320 erhöht. Das auf diese Weise aufgenommene vollständige Spektrum — bei einer Aussaugspannung von 4000 V und einem Bogenstrom von 6 mA — ist in Fig. 5 dargestellt.

Die Untersuchung der Teilchen von geringer Energie

Aus der Untersuchung des Energiespektrums geht klar hervor, dass die Mehrzahl der Ionen die Ionenquelle mit beinahe gleicher Energie verlassen und dass diese Energie etwas grösser ist als die an die Entladungsröhre angelegte

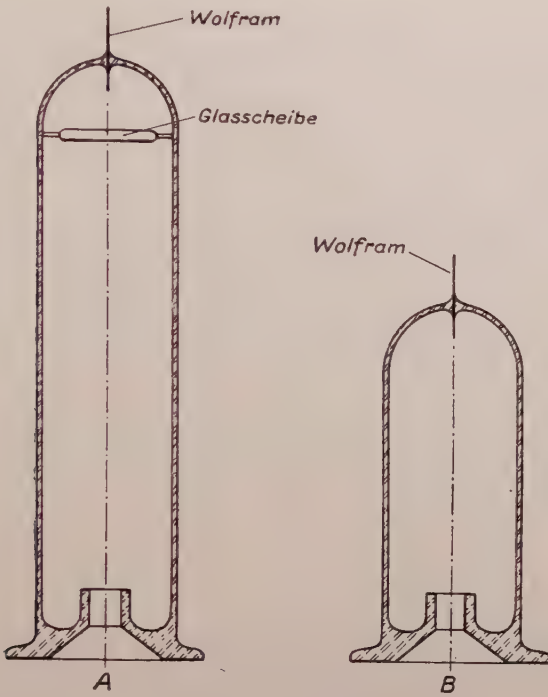


Fig. 6. Die verwendeten Entladungsröhren

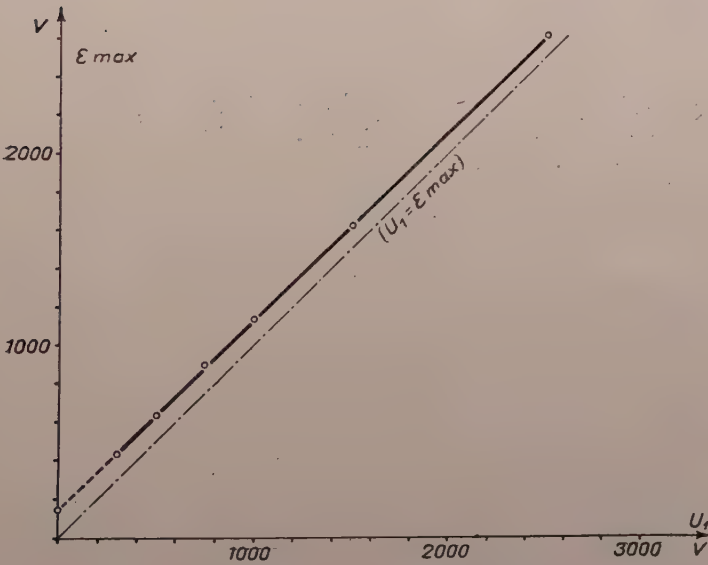


Fig. 7. Die Maximalenergie der Ionen in Abhängigkeit von der Aussaugspannung

Spannung. Ausser diesen Ionen treten aber auch Ionen auf, deren Energie nur der Hälfte, dem Drittel oder dem Zweidrittel des Sondenpotentials entspricht. Offenbar sind diese Teilchen Fragmente der H_2^+ und H_3^+ Ionen von vollständiger Energie, und durch Stoss an neutralen Gasmolekeln entstanden. Ob diese Ionen bereits im Inneren der Ionenquelle vorhanden waren, oder erst durch Stösse zwischen Ionenquelle und Analysator entstanden sind, kann am einfachsten durch ein beim Austritt der Ionenquelle angelegtes Gegenfeld von 500 V unterschieden werden. Wenn diese Ionen aus dem Inneren der Ionenquelle heraustreten, dann muss das ganze Spektrum um 500 V verschoben sein; sind sie aber zwischen dem Analysator und der Ionenquelle entstanden, dann muss ihre Energie auch weiterhin der Hälfte, bzw. dem Drittel der maximalen Ionenenergie entsprechen. Es war die zweite Annahme, die durch die Experimente bewiesen wurde und daher kann die Folgerung gezogen werden, dass die Teilchen von geringer Energie nicht aus der Ionenquelle heraustreten.

Die mittlere Energie von Ionen

Die Experimente über die mittlere Energie wurden mit zweierlei Entladungsröhren ausgeführt. Die eine war von der üblichen Konstruktion; sie war cca 15 cm lang und war vor der Anode mit einer abschirmenden Glasscheibe versehen (Fig. 6a). Die andere Röhre war bedeutend kürzer und die Anode befand sich unmittelbar bei dem Plasma. Bei der ersten Konstruktion war die mittlere Energie vom Entladungszustand sehr abhängig, und es war möglich [keine Messergebnisse auf diese Weise zu erzielen. Qualitativ konnte jedoch festgestellt werden, dass die mittlere Energie um cca 100 V niedriger ist als die Aussaugspannung, und dass diese Energieverminderung bei einer schwachen Entladung grösser ist als bei einer intensiven Entladung.

Daraus kann man folgern, dass der Glasschirm vor der Anode für die nach der Anode wandernden Elektronen einen grossen Widerstand darstellt. Viel übersichtlicher war die Änderung der mittleren Energie bei der kurzen Entladungsröhre. Fig. 5 zeigt, dass die mittlere Energie der Ionen um cca 50 V, ihre Maximalenergie um cca 120 V grösser ist als die an die Entladungsröhre angelegte Spannung. Der Unterschied, welcher zwischen der Sondenspannung und der tatsächlichen Energie vorhanden ist, hängt ausschliesslich von dem Hochfrequenzfeld, bzw. von dem Gasentladungszustand ab und kann durch den Wert der Aussaugspannung keinesfalls beeinflusst werden. In Fig. 7 ist die Maximalenergie der Ionen in Abhängigkeit von der Aussaugspannung dargestellt. Man sieht, dass während die Sondenspannung sich um mehr als eine Grössenordnung ändert, die Maximalenergie der Ionen ständig um cca 130 V über der Geraden $\mathcal{E}_{\max} = U_1$ liegt. Die Anwesenheit von Ionen mit einer Energie von 130 eV, konnte auch in dem Falle nachgewiesen werden

wenn die Spannungsdifferenz auf der Entladungsröhre der Ionenquelle $U_1 = 0$ war. Diese Resultate stehen in vollkommenem Einklang mit den Erwartungen von der Wirkung des Hochfrequenzfeldes.

Die Energiestreuung der Ionen

Die Energiestreuung der Ionen war hier bedeutend kleiner als sie bei den mit der Kathode A durchgeführten Messungen war (Fig. 8) und betrug

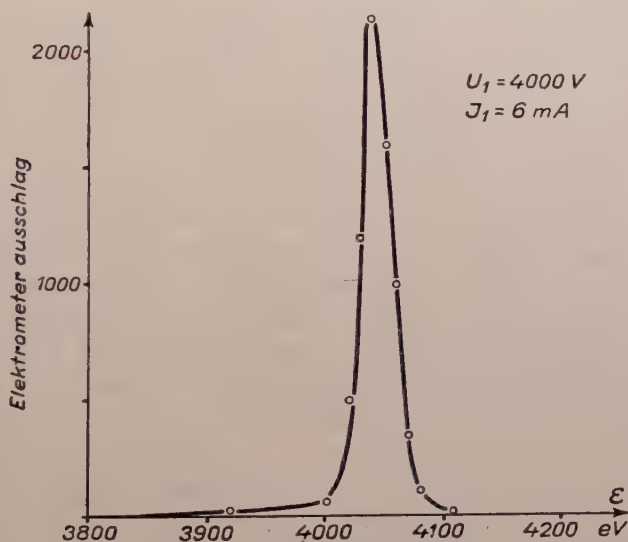


Fig. 8. Die Energiestreuung

höchstens 40—50 V. Höchstwahrscheinlich ist diese Streuung schon ein Ergebnis des modulierenden Effekts des Hochfrequenzfeldes, obwohl genaue Untersuchungen über die Natur der Streuung einerseits wegen des geringen Wertes der Energiestreuung, andererseits wegen der unbefriedigenden Energiestabilität nicht ausgeführt werden konnten. Diese Feststellung wird jedoch durch die qualitativen Untersuchungen unterstützt; es wurde nämlich festgestellt, dass sich die Streuung verringert, wenn die Energie des Oszillators oder der Bogenstrom selbst, bzw. die Aussaugspannung kleiner wird. Diese Feststellungen stehen im Einklang mit der Möglichkeit einer hochfrequenten Energiemodulation, da in dem ersten Fall, bei einer verringerten Oszillationsenergie das Hochfrequenzfeld selbst abnimmt und bei einem kleinen Bogenstrom sich die Dicke der Dunkelschicht vergrößert, während bei einer geringen Aussaug-

spannung die Ionengeschwindigkeit zur Aufnahme der hochfrequenten Energie nicht genug gross wird. Bei einer Aussaugspannung von 200 V beträgt die Energiestreuung z. B. nicht mehr als 10—15 V.

Zusammenfassung

Auf Grund theoretischer Überlegungen ist zu erwarten, dass das Energiespektrum des Ionenstrahls einer Hochfrequenzionenquelle sehr schmal ist. Eine bedeutende Energiedispersion von 10—100 V kann nur durch das Hochfrequenzfeld verursacht werden, vorausgesetzt jedoch, dass die Laufzeit der Ionen in der Dunkelschicht mit der Periode des Feldes vergleichbar ist. Das in der Dunkelschicht bestehende starke statische Feld bewirkt keine wesentliche Energiestreuung, da hier die Wahrscheinlichkeit für Ionenbildung sehr gering ist. Die mittlere Energie der Ionen muss wegen des Hochfrequenzfeldes grösser sein, als es der Aussaugspannung entspricht. Im idealen Fall kann die Energie der Ionen die Gleichspannung auch um den Betrag des Maximalwertes der Hochfrequenzspannung übertreffen.

Die experimentellen Untersuchungen des Energiespektrums führten zu dem Resultat, dass wenn bei der Kathode keine Instabilität vorhanden ist, — was durch die Reinigung der Kathode und durch ihre entsprechende Ausbildung erreicht werden kann — die Energiestreuung im normalen Betrieb auch bei dem Maximalionenstrom nur 40—50 V beträgt. Dieser Wert kann weiter verringert werden, falls der Bogenstrom, die Oszillationsenergie oder die Aussaugspannung herabgesetzt wird.

Bei Anwendung einer speziellen Entladungsröhre, wird die mittlere Energie der Ionen um cca 100 V höher, als die Gleichspannung, welche an die Entladungsröhre angelegt wurde. Der Wert dieser Energievermehrung hängt in erster Linie von dem Hochfrequenzfeld ab und demzufolge ist es offenbar, dass die theoretischen Feststellungen richtig sind. Bei der üblichen Konstruktion der Entladungsröhre war die mittlere Energie in grossem Masse von der Entladungsintensität abhängig und die Experimente ergaben keine gut erklärbaren Resultate.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. K. Simonyi meinen Dank zum Ausdruck bringen, für sein ständiges Interesse an meiner Arbeit und für die weitgehende Hilfe bei der Ausführung der Experimente. Mein Dank gebührt Herrn K. Kertész, der durch die sorgfältige Ausführung der Apparate zur erfolgreichen Durchführung der Untersuchungen in grossem Masse beitrug.

LITERATUR

1. P. C. Thoneman, Proc. Phys. Soc. **61**, 483, 1948.
2. M. Lareymondie, J. Salmon and J. Wajsbrum, J. de Physique, **15**, 117, 1954.
3. O. Reifenschweiler, Ann. der Phys., **14**, 33, 1954.
4. J. Dosse—G. Mierdel, Der elektrische Strom im Hochvakuum und in Gasen, Hirtzel, Leipzig, 1945.
5. K. Deutscher und D. Kamke, Zs. f. Phys., **135**, 380, 1953.
6. F. Kirchner, Zs. f. Naturforsch., **3. A.** 620, 1948.
7. F. Schneider, Zs. f. Angew. Phys., **6**, 456, 1954.
8. R. N. Hall, Rev. Sci. Instr., **19**, 905, 1948.
9. C. D. Moak—H. Reese—W. M. Good, Nucl., **9**, 3, 1951.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ИОННЫХ ЛУЧЕЙ РАДИОЧАСТОТНОГО ИСТОЧНИКА ИОНОВ

И. ЭРЁ

Резюме

Энергия ионных лучей, исходящих из радиочастотного источника ионов, по теории зонд Лангмюра должна соответствовать напряжению, подводимому к разрядной трубке, а значение рассева энергии не может быть выше нескольких вольт.

Число ионов, образующихся в темном слое перед катодом и обладающих значительно отличающейся энергией, равно не более 1—2% общего числа ионов. Под влиянием присутствующего радиочастотного поля возникает смещение в отношении энергии; как средняя энергия ионов, так и рассев энергии могут возрастать.

Измерение при помощи 127°-ного электростатического отклонителя показывают рассев энергии на много больший, чем ожидаемый на основе теории. Причина высокого рассева энергии объясняется пробоями вблизи катода. Это было ликвидировано очисткой и созданием соответствующей формы катодной поверхности, таким образом, рассев энергии снизился приблизительно до 40—50 в. Среднее значение энергии при подходящей разрядной трубке, независимо от значения поданного на трубку постоянного напряжения, на 50—100 в получалось выше этого напряжения. Пики небольшой энергии, возникающие в спектре энергии, получаются не от ионов, выходящих из источника.



EINE KINEMATISCHE DEUTUNG DES INERTIALSYSTEMS

Von
T. MÁTRAI

SPÉKTROSKOPISCHE ABTEILUNG DES ZENTRALFORSCHUNGSINSTITUTS FÜR PHYSIK
DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von K. F. Novobátsky — Eingegangen: 6. VII. 1955.)

In der vorliegenden Arbeit wird an Stelle der üblichen dynamischen Deutung des Inertialsystems [1] eine einfachere kinematische Definition gegeben, in dem der »sich selbst überlassene Punkt« durch den glücklicherweise auch koordinatenfrei definierbaren sog. geodätischen Uhrenpunkt ersetzt wird. Auf Grund dieses Begriffes wird zugleich das Kontinuum des Inertialsystems (das Minkowskische Kontinuum) rein vom Begriff der natürlichen Uhr hergeleitet, u. zw. mit elementaren mathematischen Mitteln und bei Anstrengung geometrischer Strenge. Es wird also der von der Relativitätstheorie als unrealisierbar erkannte Begriff des starren Massstabes [2], ferner der der Kinematik schon wegen seiner optischen Natur fremde Begriff des Lichtsignals völlig übergangen, obwohl diese Begriffe in früheren Arbeiten [3], [4] herangezogen wurden. Es wird schliesslich gezeigt, dass sich die Lorentz-Transformation aus der neuen Deutung des Inertialsystems ohne weiteres ableiten lässt.

I. Grundsätzliches, Prinzipien der Zeitmessung, Bezeichnungen

Im nachstehenden wird die Erklärung der Begriffe der relativistischen Kinematik sowie die empirische Feststellung ihrer Eigenschaften nach den Methoden der Physik an zumindest im Prinzip genaue Messungen gebunden. Es werden also die impliziten Erklärungen der Begriffe (die Axiome) vermieden, wie sie z. B. bei der Grundlegung der Geometrie gebräuchlich sind. Hierdurch gelang es einerseits, die abstrakten Grundbegriffe der relativistischen Kinematik anschaulich zu gestalten, und andererseits die empirisch ermittelten Eigenschaften der einzelnen Begriffe scharf von denjenigen zu unterscheiden, die den Begriff nur definieren. Eine derartige Unterscheidung ermöglicht es, zu weiterentwickelbaren Grundbegriffen zu gelangen, an denen die Folgen einer gegebenenfalls späteren, auf Erfahrung beruhenden Verbesserung sofort überblickbar sind.

Auch bei der vorliegenden Untersuchung der Grundlagen der relativistischen Kinematik sind die (nicht auf andere Begriffe zurückgeführten, d. h.) Ausgangsbegriffe die folgenden: der materielle Punkt und die zeitliche Anordnung seiner Ereignisse, ferner die relative Bewegung der Punkte, ihre unendliche Annäherung aneinander (Koinzidenz) oder ihre unendliche Entfernung voneinander (Dissidenz).

Die materiellen Punkte sollen im nachstehenden einfach Punkte genannt und mit grossen kursiven Buchstaben, z. B. *A*, *B*, *D*, ... usw. bezeichnet werden.

Die elementarste Veränderung eines Punktes bzw. irgendeiner seiner Eigenschaften pflegt *Ereignis* genannt zu werden. Man wird immer (objektiv) entscheiden können, ob ein Ereignis an demselben Punkte »später« als ein anderes eintritt oder nicht. Laut Erfahrung können die Ereignisse jedes beliebigen Punktes durch das Ordnungsprinzip »später« so geordnet werden wie die reellen Zahlen (Weltkontinuum). Zwei Ereignisse desselben Punktes, von denen keines später als das andere stattfindet, werden *simultan* genannt. Die sog. *Zeitspanne* zwischen zwei Ereignissen desselben Punktes soll ebenso durch reelle Zahlen gekennzeichnet, d. h. gemessen werden wie der Abschnitt einer Geraden (Strecke). Bei der Messung ist die zu messende Zeitspanne mit Hilfe einer reproduzierbaren Zeitspanneneinheit (kurz *Zeiteinheit*) zu vergleichen.

Die Zeiteinheit (bzw. jeder ihrer Bruchteile) wird durch eine am gewählten Punkt betätigbare Uhr geliefert, die, wenn sie bei irgendeinem Ereignis in Gang gesetzt wird, ein späteres Ereignis an diesem Punkt auszulösen vermag. Die Zeitspanne zwischen diesen beiden aufeinanderfolgenden Ereignissen wird als Einheit (bzw. als Bruchteil von ihr) betrachtet. Die Erfahrung bestätigt glücklicherweise das Bestehen der Bedingung der Messung, der sog. archimedischen (richtiger eudoxischen) Eigenschaft, die im wesentlichen aussagt, dass in einer Zeitspanne stets nur höchstens eine endliche Zahl von aufeinanderfolgenden Zeiteinheiten (mit anderen Worten eine endliche Zeiteihenfolge) enthalten sein kann.

Da die Zeitspanne vergänglich ist, während jede einzelne Probe des mit dem Messen einhergehenden, wiederholten Vergleichens eine immer neue *kongruente Zeitspanne* verschlingt, muss im Ereigniskontinuum auch die spätere Lieferung einer der gegebenen Zeitspanne kongruenten Zeitspanne sichergestellt werden. Dies wird bereits durch zwei Uhren von gleichem Bau ermöglicht. Zu diesem Zwecke ist mit der einen Uhr beim Anfangsereignis und mit der anderen Uhr beim Schlussereignis der zu reproduzierenden Zeitspanne je eine Zeiteihenfolge in Gang zu setzen. Die Zeitspanne zwischen den Ereignissen mit gleicher Ordnungszahl dieser beiden Zeiteihenfolgen, d. h. ihre Verschiebung gegeneinander, wird dank der Erfüllung der Messprinzipien zwangsweise der zu reproduzierenden Zeitspanne kongruent sein.

Es ist bekannt, dass die Natur Uhren in sozusagen unbeschränkter Zahl in gleicher Ausführung (mit einer Genauigkeit von mindestens 10^{-8}) in Form von lichtemittierenden Atomen erzeugt (natürliche Uhr, *Atomuhr*). Man kann also als Zeiteinheit ein (in sec ausgedrücktes) Vielfaches der Schwingungszahl τ jener roten Komponente des Lichtes des Cd-Atoms wählen, aus deren Wellenlänge λ auch die Längeneinheit (cm) abgeleitet zu werden pflegt ($\lambda = c \cdot \tau$). Im weiteren soll stets von Punkten mit solchen Uhren (Uhrenpunkten) die Rede sein. Die an der Uhr eines beliebigen Punktes (z. B. *A*) abgelesene Zeitanzeige (sog. *Eigenzeit*) sei im folgenden mit dem entsprechenden kleinen griechischen Buchstaben (z. B. mit α) bezeichnet.

Bei dem Aufbau der Kinematik pflegt man auch anzunehmen, dass es sich experimentell immer entscheiden lässt, ob zwei Punkte (wenn man die Messung von einem dieser Punkte aus durchführt) in einer gegebenen Zeit unendlich nahe zueinander geraten (mit anderen Worten: zusammen sind, zusammenfallen, sich treffen, *koinzidieren*) oder nicht. Der Erfahrung gemäss ist die *Koinzidenz transitiv*, d. h. jedesmal wenn sich A und B im Zeitpunkt α bzw. β und B und C im Zeitpunkt β bzw. γ treffen, dann werden sich auch A und C treffen, u. zw. gerade im Zeitpunkt α bzw. γ .

Laut einer weiteren Erfahrung liefert eine von zwei (gleichartigen) Uhren für die Zeitspanne der (innerhalb dieser Zeitspanne immer bestehenden, d. h.) ständigen Koinzidenz mit der anderen (mit anderen Worten für »die gemeinsam verbrachte Zeit«) den gleichen Wert. Dagegen wird für die fern voneinander verbrachte Zeit von zwei Uhren nicht immer der gleiche Wert gemessen.

Schliesslich wird noch als objektiv bestimmbar betrachtet, ob zwei Punkte jemals »unendlich fern« voneinander gelangen (geraten) können (Dissidenz) oder nicht.

Über die Analyse der Zeitmessung s. noch [5].

II. Die Definition der sog. geodätischen Uhr. Inertialsystem

Man bezeichnet eine Uhr T zwischen ihrer Eigenzeit τ_0 und der späteren Zeit τ dann als nichtgeodätisch, wenn zumindest in den Zeitpunkten τ_0 und τ eine andere mit ihr koinzidierende Uhr gefunden werden kann, die für die Zeitspanne zwischen den beiden Koinzidenzen einen grösseren Wert als $\tau - \tau_0$ liefert.

Alle anderen Uhren werden demgegenüber als *geodätisch* bezeichnet. Erfahrungsgemäss spricht nämlich nichts in der Natur gegen die Existenz solcher geodätischen Uhr.

Ein wichtiges Korollar der Erklärung der geodätischen Uhr ist die Feststellung, dass eine Uhr zugleich auch in jeder Teilzeit der Zeitspanne ihrer Geodätizität geodätisch ist. Wenn nämlich die Uhr T in der Zeitspanne $\tau_0 < \tau$ geodätisch ist, in ihrer Teilzeitspanne $\tau' < \tau''$ es jedoch nicht wäre, so würde eben deswegen zwangsläufig eine Uhr B existieren, die die Uhr T im Zeitpunkt τ' verlässt und mit ihr wieder im Zeitpunkt τ'' zusammentrifft und hierbei für diesen Zeitpunkt des Zusammentreffens um z. B. β (> 0) mehr misst. Es sei nun aber angenommen, dass vorher die Uhr B mit der Uhr T vom Zeitpunkt τ_0 bis zum Zeitpunkt τ' zusammen war und dann nach dem neuerlichen Zusammentreffen (auf der Uhr T gemessen) wiederum vom Zeitpunkt τ'' bis zum Zeitpunkt τ . In diesem Falle misst die Uhr B für den von der Uhr T als gemessenen Endzeitpunkt zwangsläufig eine genau um ebensoviel spätere Zeit, wie der Zeitpunkt ihres Wiederzusammentreffens später stattgefunden

hat. Das heisst, dass die Uhr B für die Zeitspanne $\tau - \tau_0$ einen um β grösseren Wert als die Uhr T misst, im Gegensatz zu der hier aufgestellten Bedingung, dass die Uhr T vom Zeitpunkt τ_0 bis zum Zeitpunkt τ geodätisch zu sein hat. Die Verneinung unseres Satzes führt also zu einem Widerspruch, so dass der Satz nur wahr sein kann. (Der Satz lässt sich natürlich nicht umkehren.)

Die soeben bewiesene Eigenschaft ist zwangsläufig auch für infinitesimalen Teilzeiten gültig. Da nun eine sich infinitesimal verkürzende Zeitspanne immer einen Zeitpunkt »einschachtelt«, bedeutet die ständig geodätische Natur einer Uhr zugleich auch einen Zustand.

Im folgenden soll jede ständig geodätische Uhr einfach geodätische Uhr genannt werden.

Zwei geodätische Uhren, die niemals unendlich fern voneinander geraten waren, kann man als *gegeneinander ruhende geodätische Uhren* bezeichnen.

Laut Erfahrung sind — wenn die Uhren A und B sowie die Uhren A und C *gegeneinander ruhende geodätische Uhren* sind — zugleich auch die Uhren A und C *gegeneinander ruhende geodätische Uhren*. Das heisst, dass die Ruhe der geodätischen Uhren *gegeneinander transitiv* ist. Diese Eigenschaft lässt die folgende Begriffsbildung zu: *ein aus geodätischen Uhren bestehendes Medium, in dem zwei beliebige Uhrenpunkte sich gegeneinander noch in Ruhe befinden, wird Inertialsystem genannt.*

Man stelle sich dies so vor, dass ein Medium (eine als stetig befundene Menge), das aus den das Inertialsystem bildenden Punkten besteht, von nicht zum Medium gehörigen, also bewegten Punkten frei durchdrungen werden kann. Der bewegte Punkt geht unterdessen durch die einzelnen ruhenden Uhren des Inertialsystems hindurch (d. h. trifft mit diesen für einen Augenblick zusammen). Es pflegt dies auch durch den synonymen Ausdruck bezeichnet zu werden, dass der bewegte Punkt im Inertialsystem eine gewisse *Bahn* beschreibt.

Nach der weiteren Erfahrung kann man nämlich bei jedem beliebigen Ereignis irgendeines bewegten Punktes einen ruhenden Punkt finden (wegen der Transitivität der Koinzidenz nur einen einzigen), mit dem der bewegte Punkt eben im Zeitpunkt des gegebenen Ereignisses koinzidiert.

III. Erfahrungen, die die Synchronisierung der ruhenden Uhren im Inertialsystem ermöglichen. Die Metrik im Inertialsystem. Geometrie und Erfahrung

Erfahrungsgemäss können die *gegeneinander nicht ruhenden geodätischen Uhren* A und M höchstens einmal zusammentreffen. Der Zeitpunkt, in dem sie zusammentreffen, sei bei Ablesung auf der Uhr A mit α_M , bei Ablesung auf der Uhr M mit μ_A bezeichnet. Im allgemeinen muss α_M nicht gleich μ_A sein.

Eine geodätische Uhr T , die von einem ruhenden Punkt A des Inertialsystems (auf einer später festzustellenden Bahn) zu einem anderen ruhenden Punkt B übergeht, sei *kinematisches Signal* genannt. Man spricht von einer mit τ_{AB} zu bezeichnenden *Eigenlaufzeit* dieses Signals (also: $\tau_{AB} \equiv \tau_B - \tau_A$), ferner auch von seiner *lokalen Laufzeit*, die man im Falle eines Signals T mit $t_{A,B}$ bezeichnen kann. (Im Index von $t_{A,B}$ steht zwischen A und B wegen einer später zu erklärenden Unterscheidung ein Beistrich.) Die lokale Laufzeit $t_{A,B} (\equiv \beta_T - \alpha_T)$ wird also aus der Angabe berechnet, die man beim Zusammentreffen der an der Stelle B befindlichen lokalen Uhr bzw. der an der Stelle A befindlichen (willkürlich eingestellten) Uhr mit der Uhr T abliest. Wenn z. B. A und B ständig koinzidierende ruhende Punkte sind, so beträgt die Eigenlaufzeit von zwei beliebigen kinematischen Signalen wegen der Transitivität der Koinzidenz Null, während ihre lokalen Laufzeiten gleich gross sind.

Eine weitere Erfahrung besagt: Es ist möglich, die lokale Laufzeit ($t_{A,B}$ und $s_{A,B}$) von zwei beliebigen kinematischen Signalen T und S , die die ruhenden Punkte A und B des Inertialsystems miteinander verbinden, um einen von diesen Grössen unabhängigen (reellen) Wert ω_{AB} so zu korrigieren, dass für diese korrigierten (sog. *System-*) Laufzeiten $t_{AB} \equiv t_{A,B} + \omega_{AB}$ und $s_{AB} \equiv s_{A,B} + \omega_{AB}$ der Ansatz

$$t_{AB}^2 - \tau_{AB}^2 = s_{AB}^2 - \sigma_{AB}^2 \geq 0 \quad (3,1)$$

gilt, wo die mit griechischen Buchstaben bezeichneten Werte natürlich auch hier die Eigenlaufzeit des entsprechenden kinematischen Signals bezeichnen.

Hieraus ergibt sich, dass die Korrektur der lokalen Laufzeit eines beliebigen kinematischen Signals um den gleichen Wert ω_{AB} eigentlich nichts anderes ist, als dass man die früher gegenüber A willkürlich eingestellte Uhr B um den Wert ω_{AB} zurückstellt, mit anderen Worten, die Uhr B mit A *synchronisiert*. Wenn $\omega_{AB} = 0$, dann sagt man, dass die Uhren A und B miteinander synchron sind.

Die in der Gleichung (3,1) ausgedrückte Erfahrung (»Synchronisierungsgesetz«) ermöglicht zugleich auch die experimentelle Bestimmung von ω_{AB} .

Da gemäss der durch die Gleichung (3,1) ausgedrückten Erfahrung sich für die Grösse $t_{AB}^2 - \tau_{AB}^2$, was für ein kinematisches Signal T man immer auch benutzt, der gleiche (nichtnegative) Wert ergibt, kennzeichnet der durch die Gleichung

$$|AB|^2 \equiv c^2 (t_{AB}^2 - \tau_{AB}^2) \quad (3,2)$$

beschriebene Wert $|AB|$ (wo c eine reelle Konstante ist) einzig und allein die gegenseitig ruhenden Punkte A und B . Dieser Wert $|AB|$ sei als die *Entfernung* des Punktpaars A, B bezeichnet; sie wird von der Gleichung (3,2) in cm-Einheiten geliefert, wenn man die Zeit in sec misst und für die

Konstante c einen Wert von $3 \cdot 10^{10}$ wählt. (Hier drückt nämlich c die Grösse aus, für das Wievielfache der Messzahl der Schwingungszeit die Messzahl der Wellenlänge des auch die Längeneinheit bestimmenden Cd-Lichtes gehalten wird.) Wenn z. B. A und B zwei ständig koinzidierende ruhende Punkte sind, dann ist zwangsläufig $|AB| = 0$.

Es seien nun drei ruhende Punkte des Inertialsystems untersucht, nämlich die Punkte A , B und D . Die Erfahrung zeigt, dass wenn die Uhr von A mit der Uhr von A und die Uhr von D mit jener von B synchron ist, auch die Uhr von D mit jener von A synchron ist. Diese Erfahrung lässt sich auch so ausdrücken, dass die Gleichzeitigkeit an den ruhenden Punkten des Inertialsystems *transitiv* ist.

Betrachtet man nun fünf beliebige ruhende Punkte A , B , D , F und G , die sogar zusammenfallen können, so lehrt die Erfahrung, dass die Determinante der folgenden Matrix, die aus den durch die Gleichung (3,2) definierten Entfernungen dieser Punkte voneinander zu bilden ist, stets verschwindet.

$$A_{MN} \equiv |AM|^2 + |AN|^2 - |MN|^2; M, N = B, D, F, G. \quad (3,3)$$

Die verschwindende Determinante dieser Matrix, die dank einiger Determinantensätze den Punkt A nur scheinbar im Vergleich zu den anderen Punkten auszeichnet, bedeutet unter sämtlichen Kombinationen von beliebigen fünf Punkten (nämlich von 10 Kombinationen) einen die sog. euklidische Raummetrik bestimmenden Zusammenhang, der den empirischen Inhalt der metrischen Geometrie zusammenfasst.

Wenn die Strömung der Punkte in einem Inertialsystem stationär ist (eine solche Bewegung setzt aber — den Fall von Ruhe ausgenommen — eine kontinuierliche Massenverteilung voraus), dann zeigt die Erfahrung, dass die Punkte eines festen Körpers (z. B. eines Massstabes oder des Armes eines Michelsonschen Interferometers) in jeder möglichen Ruhelage des Körpers im Sinne der Gleichung (3,2) eine unveränderte Entfernung voneinander aufweisen. [Ob nur der Massstab aus irgendeinem unbekannten Grund deformiert ist, wird eben durch das durch die Gleichung (3,2) gegebene Kriterium bestimmt.] Diese empirisch nachgewiesene Eigenschaft des Massstabes ermöglicht die Messung der Entfernung auf geometrischem Wege, d. h. mit Hilfe von ruhenden Massstäben, ohne Uhren, somit nicht auf Grund der Gleichung (3,2).

Da die Entfernungskongruenz hier nur für eine in einem Inertialsystem ruhende Punktmenge definiert wurde, hat auch die Geometrie nur im Kontinuum des Inertialsystems einen Sinn. Trotzdem lässt sich jedoch die Entfernungskongruenz auch zwischen sich nicht geodätisch bewegenden Uhrpunkten (lorentzinvariant) definieren [6]. Die aus den so definierten Entfernungen von fünf solchen Punkten gebildete Determinante (3,3) verschwindet aber dann im allgemeinen nicht.

IV. Der Zusammenhang zwischen der Eigenzeit und der Systemzeit bei beliebig bewegten Uhren

Es bewege sich der Uhrenpunkt T gemäss der Vektorgleichung $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$. (In der Kinematik pflegt man nicht nur die Systemzeit des Punktes T , sondern auch jedes anderen Punktes einfach mit t zu bezeichnen.) Der Uhrenpunkt T bewege sich so, dass sein Geschwindigkeitsvektor immer existiere. Die bewegte Uhr T möge die Eigenzeit τ bzw. $(\tau + d\tau)$ dann anzeigen, wenn jene zwei, sich in einer infinitesimalen Entfernung dr voneinander angetroffenen lokalen Uhren, durch die die Uhr T im Zeitpunkt τ bzw. $(\tau + d\tau)$ hindurchgeht (koinzidiert), gerade die Zeit t bzw. $t + dt$ misst. Für die derart gemessenen Werte $d\tau$, dt und dr hat laut Erfahrung das folgende, sog. *Uhrengesetz* Gültigkeit:

$$dr^2 = c^2 (dt^2 - d\tau^2). \quad (4,1)$$

Aus einem Vergleich dieser Gleichung mit der Formel (3,2) kann man den Schluss ziehen, dass *jede wie immer bewegte Uhr in der infinitesimalen Zeitspanne dt als geodätische Uhr angesehen werden kann*. [Das Gesetz sagt dagegen für eine geodätische Uhr nichts Neues, sondern wiederholt nur die Deutung (3,2) der mit ihr als kinematischem Signal gemessenen ruhenden Entfernung dr .] Der bisher lediglich in der Deutung der Entfernung (somit auch von dr) vorkommenden Konstante c gibt das Uhrengesetz (4,1) also auch schon eine empirische Bedeutung (Grenzgeschwindigkeit).

Die elementare Konsequenz der Differentialgleichung (4,1) ist folgende: Es möge die bewegte Uhr T die Eigenzeit τ_0 dann anzeigen, wenn die mit ihr eben koinzidierende lokale Uhr t_0 misst, und die Eigenzeit τ dann, wenn die gleichfalls mit ihr eben koinzidierende lokale Uhr t misst; in diesem Falle ergibt sich aus der Gleichung (4,1):

$$\tau - \tau_0 = \int_{t_0}^t \sqrt{1 - \dot{\mathbf{r}}^2/c^2} \cdot dt. \quad (4,2)$$

Für den Sonderfall $\dot{\mathbf{r}} = \text{konst}$ gilt:

$$\tau - \tau_0 = (t - t_0) \sqrt{1 - \dot{\mathbf{r}}^2/c^2}. \quad (4,3)$$

Einige wichtige Folgen des Uhrengesetzes:

a) Jeder beliebige Uhrenpunkt ist gleichzeitig nur an einem einzigen Ort anzutreffen. Würde sich nämlich der Uhrenpunkt T in dem gleichen Systemzeitpunkt sowohl im Punkte M wie auch N des Inertialsystems befinden, so würde auch dann der Punkt T wegen der Gleichung (4,2) zu derselben Eigen

zeit mit den Punkten M und N koinzidieren, d. h. die Punkte M und N müssen wegen der Transitivität der Koinzidenz zusammenfallen.

b) Jede beliebige geodätische Uhr kann sich im Inertialsystem (im vektoriellen Sinn) nur mit einer zeitlich konstanten Geschwindigkeit fortbewegen und umgekehrt.

Die Eigenzeit der geodätischen Uhr ist nämlich schon auf Grund ihrer Deutung ein Extremum, d. h. für die Gleichung (4,2) gilt:

$$\delta(\tau - \tau_0) \equiv \delta \int_{t_0}^t \sqrt{1 - \dot{r}^2/c^2} \cdot dt = 0. \quad (4,4)$$

Die diesem Variationsprinzip äquivalente Euler-Gleichung kann z. B. für die Koordinate x wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{x}} \sqrt{1 - \dot{r}^2/c^2} = (-\ddot{x} =) 0$$

und ebenso auch für die Koordinaten y und z ; d. h. in Wirklichkeit ist

$$\ddot{r} = \text{konst. Vektor.} \quad (4,5)$$

Die Umkehrbarkeit dieses Satzes wird dadurch gewährleistet, dass aus der Gültigkeit der Euler-Gleichung (im vorliegenden Falle aus: $\ddot{r} = 0$) die Gleichung (4,4) und damit die geodätische Natur des Uhrenpunktes folgen.

c) Zwei gegeneinander ruhende geodätische Uhren können sich in einem Inertialsystem (im vektoriellen Sinn) nur mit der gleichen (und wegen *a*) zeitlich zugleich konstanten) Geschwindigkeit fortbewegen. Ferner umgekehrt: Zwei Uhrenpunkte mit einer (im vektoriellen Sinn) gleichen und zeitlich konstanten Geschwindigkeit sind gegeneinander ruhende, geodätische Uhrenpunkte.

Von einem Beweis dieser im nachstehenden anzuwendenden Sätze kann hier wegen ihres elementaren Charakters abgesehen werden.

V. Die auf eine einzige Dimension beschränkte Lorentz-Transformation

Die Lorentz-Transformation ist — wie bekannt — berufen, den Zusammenhang zwischen den sich auf dasselbe Ereignis von zwei Inertialsystemen bezüglichen räumlich-zeitlichen Angaben zu liefern.

Es mögen sich die Punkte M und N auf irgendeiner (ruhenden) Achse des Inertialsystems mit der gleichen Geschwindigkeit $v (< c)$ fortbewegen. Die Punkte M und N sind ebendeshalb [wegen Abschnitt IV, *b*)—*c*)] gegeneinander ruhende geodätische Uhrenpunkte, d. h. sie bilden die Punkte eines

anderen, sog. bewegten Inertialsystems. Es möge aber der Punkt N in der gleichen Systemzeit dem Punkt M um den Entfernungswert f voraneilen, während der bewegte Punkt M selber in der Systemzeit Null gerade durch den ruhenden Punkt A der Achse hindurchgeht, es sei also, wenn man die in Abschnitt III, 1 eingeführte Bezeichnung benutzt, $\alpha_M = 0$.

Es soll nun der durch die Gleichung (3,2) definierte Entfernungswert MN des sich bewegenden Punktpaares M, N berechnet werden. Zu diesem Zwecke muss man das Gesetz (3,1) heranziehen, d. h. man hat die Punkte M und N durch zwei kinematische Signale mit verschiedener Laufzeit miteinander zu verbinden. Das eine solche kinematische Signal kann der Punkt A selbst sein. Dessen Eigenlaufzeit beträgt :

$$\alpha_{NM} \equiv \alpha_M - \alpha_N = -\alpha_N = +\frac{f}{v} (\neq 0).$$

Rechnet man auch die Zeit des bewegten Systems z. B. vom Zeitpunkt des Passierens des Punktes M durch den Punkt A , d. h. $\mu_A = 0$, so beträgt die Laufzeit desselben Punktes A im bewegten System :

$$\alpha_{NM} \equiv -v_A + \mu_A = -v_A.$$

Das andere kinematische Signal T , das M und N miteinander verbindet, gehe vom Punkte M gerade im Zeitpunkt $\mu_T = 0$ des M -Punktes aus. Wegen der Transitivität der Koinzidenz ist zugleich $\alpha_T = 0$. Es möge sich dieses Signal T vom ruhenden Inertialsystem aus betrachtet mit der Geschwindigkeit $w (> v)$ fortbewegen (denn nur so kann T den Punkt N einholen), doch sei $w < c$. Sobald das Signal T den Punkt N in der Zeit ν_T einholt, dann koinzidiert N gerade mit einem ruhenden Punkt — es sei angenommen mit B — des ruhenden Systems, es ist also.

$$\beta_N = \beta_T; \quad \nu_T = \nu_B.$$

(Die Verhältnisse während der Fortbewegung sind in Abb. 1 veranschaulicht.

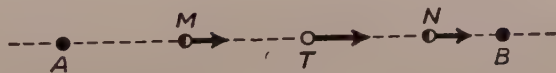


Abb. 1

Die Eigenlaufzeit des Punktes T beträgt wegen des Uhrengesetzes (4,3) :

$$\tau_{MN} \equiv \tau_N - \tau_M = (\beta_T - \alpha_T) \sqrt{1 - w^2/c^2} = \beta_N \sqrt{1 - w^2/c^2},$$

während die Laufzeit des Punktes T im bewegten System durch

$$t_{MN} \equiv v_T - \mu_T = v_B$$

gegeben ist. In A und in T sind also zwei kinematische Signale vorhanden, für die die Synchronbedingung (3,1)

$$a_{MN}^2 - \alpha_{MN}^2 = t_{MN}^2 - \tau_{MN}^2$$

auf Grund der obigen Darlegungen wie folgt geschrieben werden kann:

$$v_A^2 - \left(\frac{f}{v}\right)^2 = v_B^2 - \beta_N^2 \left(1 - \frac{w^2}{c^2}\right). \quad (5,1)$$

Zur Berechnung des hier noch vorkommenden Wertes v_A sei wieder auf Grund des Uhrengesetzes (4,3) die Eigenzeitspanne des Uhrenpunktes N zwischen seinem Zusammentreffen mit den Punkten A und T bestimmt:

$$v_T - v_A = (\beta_N - \alpha_N) \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \left(\beta_N + \frac{f}{v}\right) \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Drückt man den Wert v_A mit Hilfe dieser Gleichung aus und substituiert man ihn in der Gleichung (5,1), so ergibt sich

$$-2v_B \left(\beta_N + \frac{f}{v}\right) \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} + \left(\beta_N + \frac{f}{v}\right)^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) - \left(\frac{f}{v}\right)^2 = -\beta_N^2 \left(1 - \frac{w^2}{c^2}\right). \quad (5,2)$$

Hier ist aber die Geschwindigkeit w wegen ihrer Definition: $w \equiv \frac{|AB|}{\beta_T - \alpha_T} = \frac{|AB|}{\beta_N}$ und der Wert f , ebenfalls wegen seiner Definition $f \equiv |AB| - v\beta_N$, d. h. $\beta_N + \frac{f}{v} = \frac{|AB|}{v}$. Setzt man diese Werte in die Gleichung (4,2) ein und löst man diese nach v_B , so erhält man:

$$v_B = \frac{\beta_N - v \frac{|AB|}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (5,3)$$

Nunmehr lässt sich auch die bewegte Entfernung $|MN|$ berechnen, da ja per def. (3,2) und auf Grund der in die rechte Seite des Ausdrucks (5,1) eingesetzten Formel (5,3)

$$|MN|^2 \equiv c^2 (t_{MN}^2 - \tau_{MN}^2) = c^2 (v_B^2 - \beta_N^2 + |AB|^2/c^2),$$

von wo man nach Einsetzung der Formel (5,3) und nach Auflösung nach v_B zur Gleichung

$$|MN| = \frac{|AB| - v\beta_N}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad (5,4)$$

gelangt.

Es sei nun darauf hingewiesen, dass die Formeln (5,3) und (5,4) die Zeit v_B und die Stelle $|MN|$ im bewegten System desselben Ereignisses (nämlich der Koinzidenz des bewegten Punktes N mit dem ruhenden Punkt B) als Funktion der Zeit β_N und der Stelle $|AB|$ im Ruhsystem angeben (Lorentz-Transformation). Führt man die üblichen Bezeichnungen

$$\begin{aligned} t &\equiv \beta_N; & x &\equiv |AB|, \\ t' &\equiv v_B; & x' &\equiv |MN| \end{aligned} \quad (5,5)$$

ein, so können die Formeln (5,4) und (5,3), d. h. die Beschränkung der Lorentz-Transformation auf eine einzige Dimension folgendermassen geschrieben werden:

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}; \quad t' = \frac{t - vx/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (5,6)$$

VI. Die Berechnung der in Transversalrichtung gleichförmig bewegten Entfernung. Die auf den Raum ausgedehnte Lorentz-Transformation

Im folgenden sei von den auf der Ebene x, y des Inertialsystems befindlichen, ruhenden Punkten A und B sowie von den bewegten Punkten (M, N und S, T) die Rede. Die Koordinanten dieser Punkte seien:

$$x_A = 0, y_A = 0; \quad x_B = 0, y_B = g, \quad (6, AB)$$

ferner
$$y_M = vt, y_M = 0; \quad x_N = vt, y_N = g, \quad (6, MN)$$

$$x_S = vt, y_S = wt; \quad x_T = vt, y_T = -wt + g, \quad (6, ST)$$

wo jetzt das auf der rechten Seite der Gleichungen befindliche t die System-

zeitvariable bedeutet. Mit Ausnahme dieses Wertes sind aber die übrigen Grössen alle konstant. Wegen Abschnitt IV, b) sind die Uhrenpunkte S und T , ferner auch M und N zusammen mit den ruhenden Punkten A und B geodätisch, wobei die Punkte M und N wegen ihrer gleichen (zu ihrer Entfernung senkrechten) Geschwindigkeit sogar auch gegeneinander ruhend sind, d. h. dass M und N zugleich auch jeweils einen Punkt ein und desselben »bewegten Inertialsystems« darstellen.

Es soll nun die Entfernung $|MN|$ berechnet werden. Zur Vereinfachung der Überlegungen seien noch die ruhenden (und einander ebenfalls diametralen) Punkte D bzw. F eingeführt, die folgende Koordinaten besitzen:

$$x_D = g \frac{v}{w}, \quad y_D = 0 \quad \text{bzw.} \quad x_F = g \frac{v}{w}, \quad y_F = g, \quad (6, DF)$$

an deren Stellen also der Punkt M mit dem Punkt T bzw. der Punkt N mit dem Punkt S koinzidiert ($\tau_M = \tau_D$, $\mu_D = \mu_T$ bzw. $\nu_F = \nu_S$, $\sigma_N = \sigma_F$). (Die Bahnen und die Konfiguration in der Zeitspanne $0 < t < AD/v$ sind in der Abb. 2 dargestellt.)

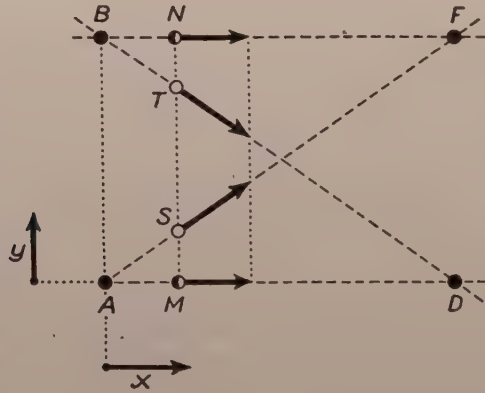


Abb. 2

Laut der angeschriebenen Bahngleichungen ist mit den am Anfang des Abschnitts III eingeführten Bezeichnungen $\alpha_M = \alpha_S = 0$. Es sei aber der Kürze halber auch noch das beliebig wählbare $\mu_S = \mu_A = 0$. Die Uhrenpunkte M und N seien synchronisiert; es soll $|MN|$ berechnet werden. Zu diesem Zwecke ist auch hier die Synchronbedingung (3,1) heranzuziehen, in der die Punkte M und N durch zwei Signale mit den Punkten S und T zu verbinden sind:

$$s_{MN}^2 - \sigma_{MN}^2 = t_{MN}^2 - \tau_{MN}^2. \quad (6,1)$$

Zuerst sei die linke Seite erörtert. Auf Grund der Berechnung $s_{MN} \equiv v_S - \mu_S = v_F$ sei angenommen, dass der Uhrenpunkt N ebenfalls ein kinematisches Signal zwischen den Punkten B und F ist, dessen Eigenlaufzeit folgendermassen ausgedrückt werden kann:

$$v_{BF} \equiv v_F - v_B = [\text{wegen (4,3)}] \frac{|AD|}{v} \sqrt{1 - v^2/c^2},$$

also

$$s_{MN} \equiv v_F = v_{BF} + v_B = \frac{|AD|}{v} \sqrt{1 - v^2/c^2} + v_B. \quad (6,2)$$

Ebenfalls

$$\sigma_{MN} \equiv \sigma_N - \sigma_M = \sigma_F - \sigma_A = [\text{wegen (4,3)}] \frac{|AD|}{v} \sqrt{1 - \frac{v^2 + w^2}{c^2}}. \quad (6,3)$$

Nun sei zur rechten Seite der Gleichung (6,1) übergegangen, wo $-t_{MN} \equiv \mu_T - v_T = \mu_T - v_B$. Hier ist jedoch wegen $\mu_A = 0$:

$$\mu_T = \mu_T - \mu_A = [\text{wegen (4,3)}] \frac{|AD|}{v} \sqrt{1 - v^2/c^2},$$

d. h.

$$-t_{MN} = \frac{|AD|}{v} \sqrt{1 - v^2/c^2} - v_B. \quad (6,4)$$

Ebenfalls

$$\tau_{MN} \equiv \tau_N - \tau_M = [\text{wegen (4,3)}] \frac{|AD|}{v} \sqrt{1 - \frac{v^2 + w^2}{c^2}}. \quad (6,5)$$

Es seien die Ausdrücke (6,2), (6,3), (6,4) und (6,5) in die Gleichung (6,1) eingesetzt und danach aus dieser v_F ausgedrückt:

$$v_F = \frac{|AD|}{v} \sqrt{1 - v^2/c^2} - v_B.$$

Addiert man hierzu die Gleichung (6,2), so fällt v_B aus und es bleibt:

$$v_F = \frac{|AD|}{v} \sqrt{1 - v^2/c^2}. \quad (6,6)$$

Auf Grund dieser Beziehung sowie unter Berücksichtigung der Gleichungen (6,2) und (6,3) lässt sich nunmehr das gesuchte $|MN|$ wie folgt berechnen:

$$|MN|^2 \equiv c^2 (s_{MN}^2 - \sigma_{MN}^2) = c^2 \left\{ \frac{|AD|^2}{v^2} \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{|AD|^2}{v^2} \left(1 - \frac{v^2 + w^2}{c^2} \right) \right\} = \\ = \frac{|AD|^2 w^2}{v^2}.$$

Da hier $w = \frac{vg}{|AD|}$ ist, so ist zugleich:

$$|MN|^2 = g^2, \quad (6,7)$$

was eben bewiesen werden sollte. Eine sich in Transversalrichtung gleichförmig fortbewegende Entfernung »kontrahiert« sich also nicht.

Auf Grund der Formel (6,7) ist es nunmehr möglich, den Zusammenhang zwischen den Raum-Zeit-Koordinaten des ruhenden bzw. bewegten Systems eines sich ausserhalb der x -Achse abspielenden Ereignisses anzugeben. Hierzu ist nur die Gleichung (5,6) auf bekannte Weise durch die Gleichungen

$$y' = y, \quad z' = z \quad (6,8)$$

zu ergänzen (spezielle Lorentz-Transformation).

In der vorliegenden Arbeit ist es also gelungen, neue einfache Eigenschaften der natürlichen Uhren festzustellen, die eine neue, elementare Interpretation der Lorentz-Transformation zulassen.

Herrn G. Marx sei für sein an dieser Arbeit bekundetes anspornendes Interesse der Dank des Verfassers ausgesprochen.

LITERATUR

1. M. v. Laue, Die Relativitätstheorie. Bd. I. S. 3. Vieweg, Braunschweig, 1952.
2. M. v. Laue, Phys. Zs. **12**, 85, 1911.
3. H. Reichenbach, Axiomatik der relativistischen Raum-Zeit-Lehre. Vieweg, Braunschweig 1924.
4. C. Carathéodory, Zur Axiomatik der speziellen Relativitätstheorie, Sitzungsberichte der preussischen Akademie, 1924, S. 12.
5. H. Weyl, Raum, Zeit und Materie S. 6. Springer, Berlin, 1923.
6. T. Mátrai, Nature, **172**, 858, 1953.

О КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ИНЕРЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Т. МАТРАИ

Резюме

Дается кинематическая интерпретация инерционной системы, которая проще обыкновенного динамического толкования [1]. В этой интерпретации «Оставленная точка» амещает так называемую геодезическую часовую точку (II, 1), которую можно определить без координат. На основе этого одновременно дается происхождение континуума инерционной системы (континуум Минковского), только исходя из понятия естественных асов, причем с помощью элементарной математики, стремясь достигнуть геометрическую точность (III—IV).

Таким образом, совершенно пренебрегается понятие твердого измерительного тержня, которое по теории относительности оказалось нереализуемым. Далее пренебрегается понятие светового сигнала, чуждое кинематике из-за его оптической природы, [2], несмотря на то, что в предыдущих работах [3], [4] пользовались этими понятиями. Кроме того показано, что на основе новой интерпретации инерционной системы преобразование Лоренса возможно вывести простым образом. (V—VI.)



NEUERE BEITRÄGE ZUR PHYSIK DER KRISTALLE*

Von
Z. GYULAI

INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT FÜR BAUINDUSTRIE
UND VERKEHRSWESEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 22. VII. 1955)

Als Beitrag zur Physik des Kristallwachstums werden folgende Versuche beschrieben: Bei Wachstum von Kristallen aus einer Fixiersalzlösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) wurden Filmaufnahmen gemacht, an Hand deren sich die Kosselschen Regeln des Kristallwachstums gut verfolgen lassen. An Nadelkristallen, die eine plastische Deformation (Verbiegung) erlitten hatten, war bei einer höheren Temperatur ein Geradewerden (Rekristallisation) zu beobachten. Ebenfalls plastisch verbogene NaCl-Nadelkristalle zeigen an den gebogenen Teilen eine grössere Löslichkeit. Beim Zusammentreffen von Fixiersalzlösung und Alkohol kann unter dem Mikroskop eine intensive Drehbewegung wahrgenommen werden. Diese Erscheinung lässt sich so deuten, dass in der Fixiersalzlösung ein gewisser, teilweise vorgeordneter schichtenförmiger Zustand entsteht, in dem sich die Schichten auf Wirkung des Alkohols infolge Kapillarwirkung aufeinander gleitend verschieben. Das zwischen zwei Schichten befindliche Material wird durch das Gleiten der Schichten in Rotation gebracht. Bei der Rekristallisation können auch Phosphore entstehen. Gibt man z. B. zu einem NaCl-Grundmaterial TiCl als Aktivator hinzu, so phosphoresziert die nach hohem Druck gewonnene Pastille bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht. Erfolgt das Pressen der NaCl-Pastillen bei einer höheren Temperatur C, so diffundieren aus dem Material der Stahlpresse Elektronen in die Pastillen und verursachen im NaCl eine Gelbfärbung, d. h. die Entstehung von F-Zentren. Das Maximum der hierbei ermittelten Absorptionskurve stimmt mit dem Maximum der Absorptionskurve des mit Röntgenstrahlen behandelten NaCl-Kristalls überein.

In der vorliegenden Arbeit soll über mehrere Erscheinungen berichtet werden, die mit dem Bild der Übergangsgrenzschicht gedeutet werden können. Da diese Erscheinungen unmittelbar an das Grundproblem des Kristallwachstums anknüpfen, wurde ein Film aufgenommen, der die einzelnen Phasen festhält, aus denen sich das Kristallwachstum zusammensetzt. Es waren Kossel[10] und Stranski, die zuerst theoretisch die Regel aufstellten, dass das Wachstum eines Ionenkristalls an den Spitzen beginnt und dass sich das Material von hier ausgehend an den Kanten und Flächen absetzt. Die Theorie spricht für einzelne Ionenreihen, während sich unter wirklichen Verhältnissen Schichten von 0,001 mm und sogar noch mehr in einem einzigen Akt ausbilden. Der Unterschied zwischen den theoretischen und realen Verhältnissen soll nun durch die Deutung überbrückt werden, dass sich an der Oberfläche des wachsenden Kristalls eine Übergangsschicht [1] (teilweise vorgeordnete Schicht) ausbildet, die sich dann von einer Spitze ausgehend abschnittsweise, in grösseren Rauminhalten in sehr kurzer Zeit) umordnet. Obwohl die ursprünglichen Beobach-

* Antrittsvorlesung, gehalten am 3. Juni 1955 in der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften anlässlich der Wahl zum ordentlichen Mitglied.

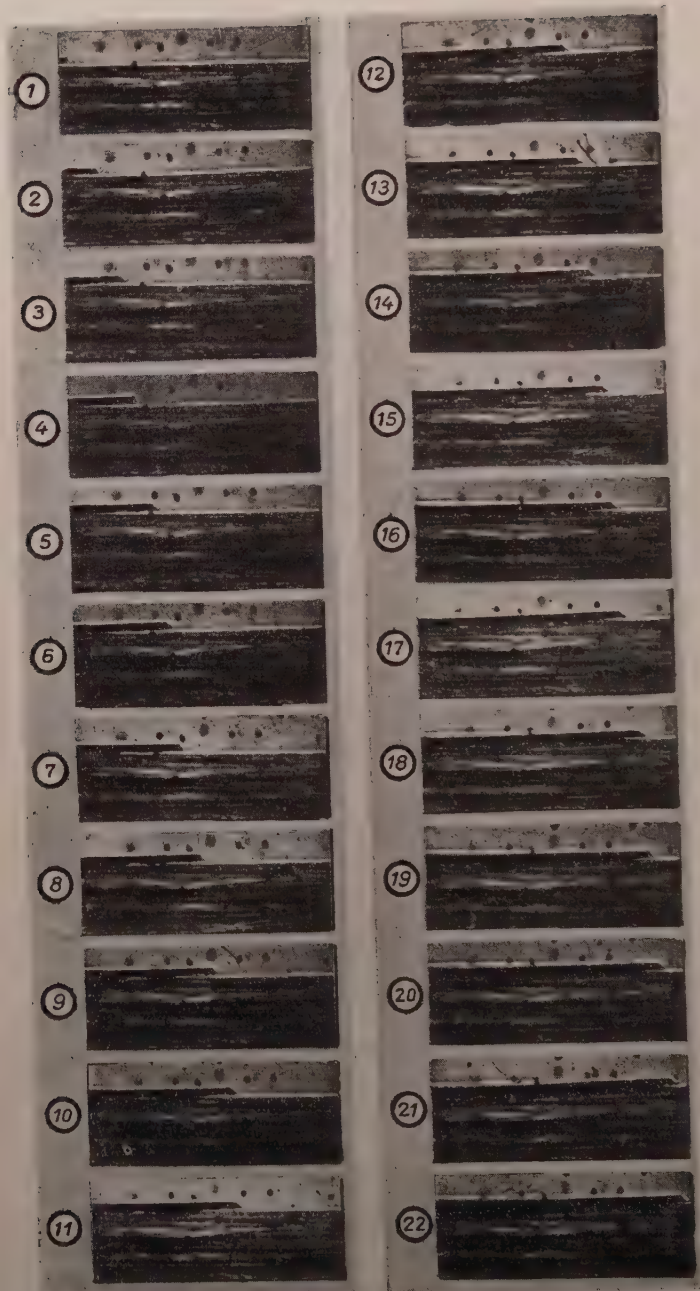
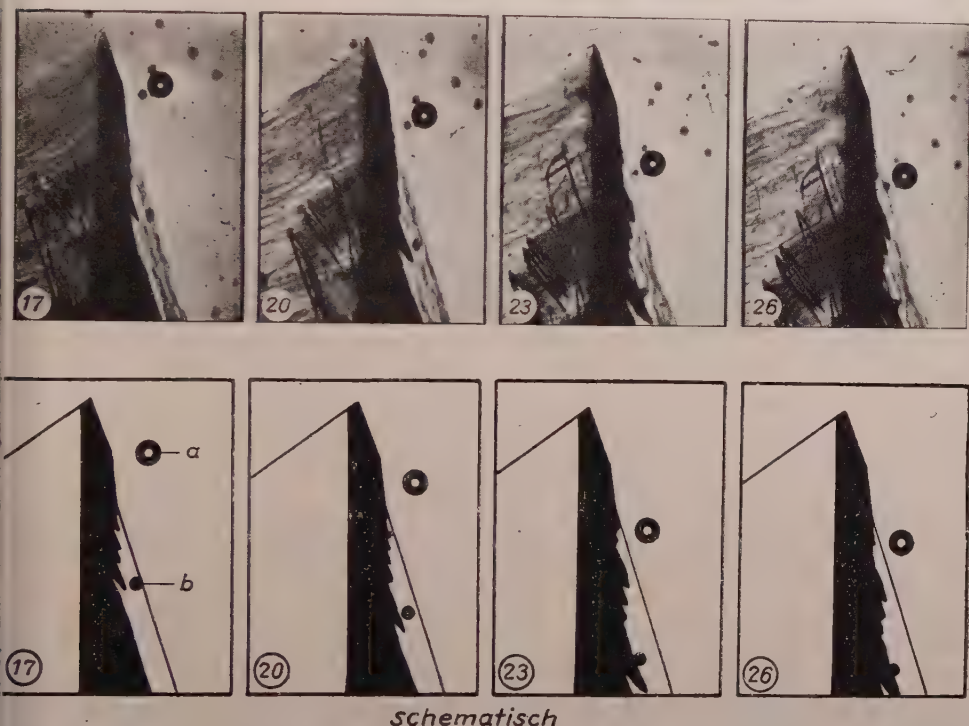


Abb. 1. Ausschnitt aus einem Film über das Wachstum des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Kristalls. Das Vorwärtsschreiten der wachsenden Schicht an der Kante des Kristalls. Mittlere Geschwindigkeit mm/sec.

tungen an NaCl- und KCl-Kristallen erfolgten [4], ist das Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Fixiersalz) weit besser für die Beobachtung geeignet, weil bei diesem die Wachstumsschichten sehr dick sind. Diese sprunghafte Umordnung ist nun auf dem Film beim $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu sehen, wo an jedem einzelnen Kristallindividuum die Spitzen wachsen (in Abb. 1 von links nach rechts). Gemäss dem *Kosselschen* Prinzip schliesst sich der erste Teil (in Wirklichkeit nicht ein Ion, sondern ein



Schematisch

Abb. 2. Ausschnitt aus einem Film über das Wachstum des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Kristalls. Das Vorwärtsschreiten einer grossen Spitze und die Entstehung von mehreren selbständigen Schichten nacheinander an der rechten Kante und ihr Weiterwachsen bis zur bereits vorhandenen Kante

grösserer Rauminhalt) an die Spitze an, und wenn dies vollendet ist, dann setzt sich von der Spitze ausgehend die ganze Substanz längs der Kante an. Dies wird in Abb. 1 veranschaulicht, die Ausschnitte eines Filmes zeigt. Die einzelnen Bildelemente folgten $1/64$ sec aufeinander, so dass sich für das Fortschreiten des Wachstums bei diesen 22 Bildelementen eine Geschwindigkeit von $\sim 2,5$ nm/sec ergibt. Abb. 2 veranschaulicht das Wachstum einer Kristallspitze, ebenfalls in Form von Ausschnitten eines Filmes, doch nur jedes vierte Bild. Die auf der Glasplatte mit *a* und *b* bezeichneten Flecken dienen als Fixpunkte. Es ist ersichtlich, dass die grosse Spitze im Vergleich zum rechten runden Fleck fortschreitet. An der rechten Seite des Kristalls sind die sich nacheinander

ausbildenden Schichten zu sehen. Auch das Wachstum dieser Schichten lässt sich im Vergleich zu den beiden fixen Flecken gut beobachten. In jedem solchen Fall ist die parallele Reihe von schrägen Linien an der Masse des fertigen Kristalls erkenntlich, die die Linien des Wachstums sozusagen festhalten.

Bei solchen dickeren Schichten kann man auch manchmal beobachten, dass das Fortschreiten an einer Kante ebenfalls in kleinen Sprüngen vor sich geht. Dies wurde so zu deuten versucht, dass sich die teilweise vorgeordnete Substanz in den einzelnen kleinen Rauminhalten sprunghaft plötzlich umordnet und dass sich hierzu sprunghaft immer wieder neue Rauminhalte zuordnen. Dies ist schematisch in Abb. 3 dargestellt.

Diese Erscheinung ist noch besser zu sehen, wenn man sie im Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols beobachtet, in welchem Fall auch die Oberflächen- ausbildung dieser Erscheinung wahrgenommen werden kann; hierbei zeigen

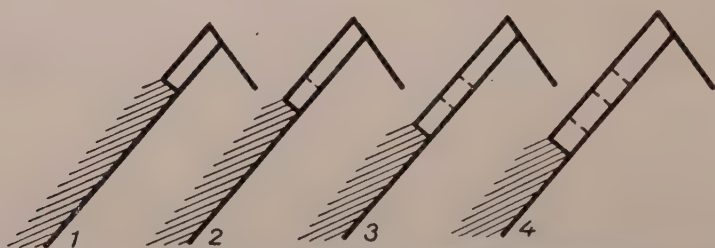


Abb. 3. Die sprunghafte Ausbildung der gewachsenen Schicht (schematisch). Der schraffierte Teil stellt die teilweise vorgeordnete Übergangsschicht dar. Diese Grenzschrift baut sich in kleineren Sprüngen längs der Kante an den Kristall an.

nämlich die plötzlichen Farbänderungen die sprunghafte Ausbildung einzelner grösserer Flächenelemente an.

Im nachstehenden soll nun mehr oder minder diese Erscheinung — die Umwandlung der teilweise vorgeordneten Grenzschrift — die Grundlage für die Deutungsversuche bilden.

1. *Plastische Deformation.* Im vergangenen Jahr wurde in einer Abhandlung des Verfassers [3], [4] darüber berichtet, dass ein plastisch gebogener Nadelkristall teils eine Gleiterscheinung zeigt und teils bei Erwärmung an der deformierten Stelle in wenigen Minuten wieder gerade wird. Als Fortsetzung dieser Versuche seien nun in Abb. 4 zwei photographische Aufnahmen der Struktur eines Nadelkristalls nach der plastischen Deformation vorgeführt.

Der gebogene Kristall zeigt an seinem äusseren Teil (\ddot{a}) und seinem inneren Teil (i) eine ganz andere Struktur. Am Teil \ddot{a} weist der Kristallrand Risse auf ebenso wie ein faseriger Holzstab bei starker Biegung. Der Innenteil wird bei der Biegung zusammengedrückt und nimmt infolgedessen eine wellenförmig gehäufte Form an, wobei diese wellenförmige Biegung manchmal eine grosse Regelmässigkeit zeigt. Auf dem Bilde a) sind grobe, auf dem Bilde b) feine

Aufbiegungen an der gedrückten Seite zu sehen. An der gezogenen (äusseren) Seite sind, wenngleich verschwommen, die Einrissstellen sichtbar, die in der Skizze c) schematisch dargestellt sind. Am Innenteil zeigt die Aufnahme auch eine schichtenförmige Struktur, wodurch zum Ausdruck kommt, dass im Kristall auch eine gewisse Längsschichtung vorhanden ist. Das Vorhandensein dieser Schichtenstruktur ist nicht überraschend, wenn man daran denkt, dass der Kristall nach dem oben geschilderten Wachstumsmechanismus tatsächlich

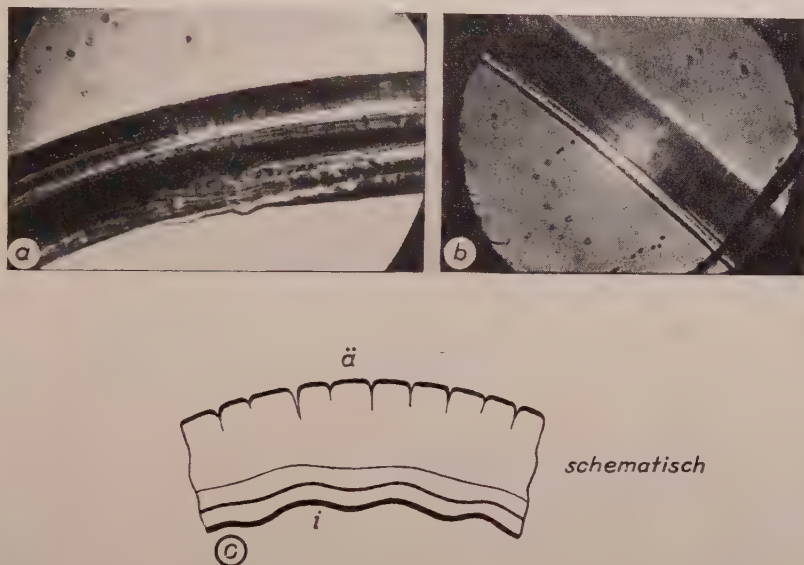


Abb. 4. a) und b) Mikroskopisches Bild eines plastisch verbogenen Nadelkristalls. Der gezogene Teil weist Risse, der gedrückte Teil Zusammendrückungen und Aufstülpungen auf. c) Dasselbe schematisch dargestellt.

schichtenförmig wächst. Dass dies in Wirklichkeit der Fall ist, wurde bereits in einer früheren Arbeit [4] nachgewiesen. Solange also ein nadelförmiger Einkristall unversehrt ist, sieht man nur die Säule, sobald man aber den Kristall deformiert, tritt die verborgene Struktur in irgendeiner Form zutage.

2. *Rekristallisation.* Weiter oben wurde erwähnt, dass der deformierte Kristall, wenn er in seiner Krümmung erwärmt wird, wieder gerade wird [2]. Dieses Geradewerden lässt sich als Rekristallisation auffassen, die darin besteht, dass die von ihren normalen Plätzen verdrängten Ionen infolge der grösseren Wärmebewegung wieder ihre normalen Plätze besetzen. Natürlich ist es der regelmässige Kristallteil, an den sich die benachbarten deformierten Stellen allmählich anfügen. In den neueren Versuchen wurde untersucht, ob die nadel-förmigen Kristalle wiedergerade werden — d. h. ob die obenerwähnte Rekrystal-

lisation eintritt —, wenn die Temperatur gleichmässig ist, wenn man also die gekrümmten Teile nicht stärker erwärmt.

Zu diesem Zweck wurde ein kleiner Ofen konstruiert, in dem eine gleichmässige Temperatur eingestellt werden konnte. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen und dabei der Kristall beobachtet. Der kleine zylindrische Ofen war von zwei Öffnungen durchbrochen, so dass der auf einer Glimmerplatte gelegte krumme Kristall gut sichtbar war. Der Kristall wurde durchleuchtet und mit Hilfe eines Spiegels und einer Linse auf einen Schirm projiziert. Die Öffnungen des Ofens waren mit Glimmerscheiben bedeckt. Das Bild des Kristalls auf dem Schirm wurde auf ein Blatt Papier übertragen. Dieses Verfahren wurde von Zeit zu Zeit wiederholt. Auf diese Weise konnte auf dem Papier der ganze Vorgang des Geradewerdens festgehalten werden. Dies ist in den einzelnen Bildern der Abb. 5 zu sehen. Diese Beobachtungen ergaben, dass die Kristalle auch bei einer gleichmässigen Temperatur gerade werden bzw. rekristallisieren. Dieses Ergebnis entspricht denn auch der Erwartung, da ja der Unterschied in der Stabilität des mechanischen Zustandes zwischen dem unversehrten und den deformierten Kristallteilen bei jeglicher Temperatur vorhanden ist. Die Ionen des Kristalls nehmen, wenn sie eine genügend intensive Wärmebewegung aufweisen, allmählich immer stabilere Stellen ein, wobei es ganz natürlich ist, dass es die Kristallteile mit der regelmässigsten Struktur sind, an die sich die an den unregelmässigeren Stellen befindlichen Ionen anfügen.

Laut der Beobachtungen erfolgt das Geradewerden zwischen 350 und 600° C, u. zw. schneller bei höheren Temperaturen. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit wird der Drehungswinkel der gekrümmten Teile genommen, der sich aus den auf den Papierblättern aufgenommenen Bildern gut messen lässt. Es ist bezeichnend, dass bei den hier angewandten Temperaturen nie ein vollständiges Geradewerden erzielt werden konnte wie bei der früheren, nicht gleichmässigen Erwärmung, wo die Erwärmung durch die Ausstrahlung eines glühenden Drahtes bewerkstelligt wurde. Allerdings war es damals nicht möglich, die Temperatur zu messen. Bei den jetzigen Versuchen war insofern eine unvermeidliche Fehlerquelle vorhanden, als der auf der Glimmerplatte liegende gekrümmte Kristall ebendeshalb mit der Platte in Berührung stand und dass aus dieser Berührung unbedingt Hindernisse infolge der Reibung stammten, die angesichts der Dicke des Nadelkristalls von nur einigen tausendstel Millimetern sehr beträchtlich waren. Leider musste man sich mit diesen Reibungsschwierigkeiten abfinden, weil bisher kein Klebstoff gefunden werden konnte, mit dem man die Kristalle so an das Ende eines Drahtes hätte befestigen können, dass der Klebstoff den hohen Temperaturen standgehalten hätte. Übrigens ist die Manipulation mit solchen dünnen Kristallen auch sonst überaus schwierig.

Trotz dieser Schwierigkeiten gelang es aber festzustellen, dass die gekrümmten Nadelkristalle in beträchtlicher Weise wieder gerade werden, u. zw. v.

erwähnt bei höheren Temperaturen mit grösserer Geschwindigkeit, wie dies auch aus den Angaben der Abb. 5 hervorgeht.

3. *Löslichkeit.* Es sind aus der Literatur mehrere Fälle bekannt, wo sich das physikalische Verhalten der plastisch deformierten Kristalle veränderte. In dem nachstehend beschriebenen Versuch wurde die Löslichkeit der plastisch deformierten Kristalle untersucht und dabei festgestellt, dass sich die defor-

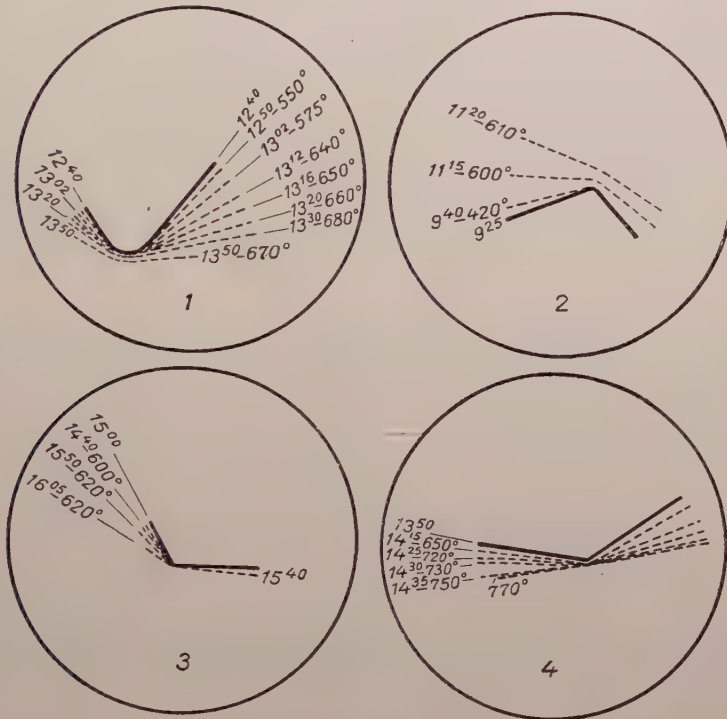


Abb. 5. Das zeitliche Geradewerden (Rekristallisation) von plastisch verbogenen Nadelkristallen bei verschiedenen gleichmässigen Temperaturen

mierten Teile besser lösen als die unversehrten. Zur Ausführung dieses Versuches muss eine Lösung von einer Konzentration bereitet werden, bei der die Lösung des Kristalls bereits langsam stattfindet. Wenn diese richtige Konzentration gefunden wird, kann man unter dem Mikroskop gut beobachten, dass die deformierten Teile dünner werden, wie dies auch aus den Mikroaufnahmen der Abb. 6 ersichtlich ist. In Abb. 6 sind die Bilder von zwei Kristallen in verschiedenen Stadien der Auflösung zu sehen. Sowohl am Kristall *a* als auch am Kristall *b* lässt sich erkennen, dass der Kristall an seinen Krümmungsstellen rascher als an seinen geraden Abschnitten dünner wird. Schliesslich löst sich der Kristall in der Krümmung völlig auf und zerfällt infolgedessen in mehrere Teile.

Diese grössere Löslichkeit des deformierten Kristalls findet seine Erklärung darin, dass sich an den deformierten Stellen freie Spitzen bilden und dass die Auflösung gemäss dem *Kosselschen* Prinzip an den Spitzen beginnt. In Abb. 4 sind die Spitzen am äusseren Teil mit dem Mikroskop sichtbar gemacht, doch unterliegt es keinem Zweifel, dass sich auch im inneren Teil an den Stellen

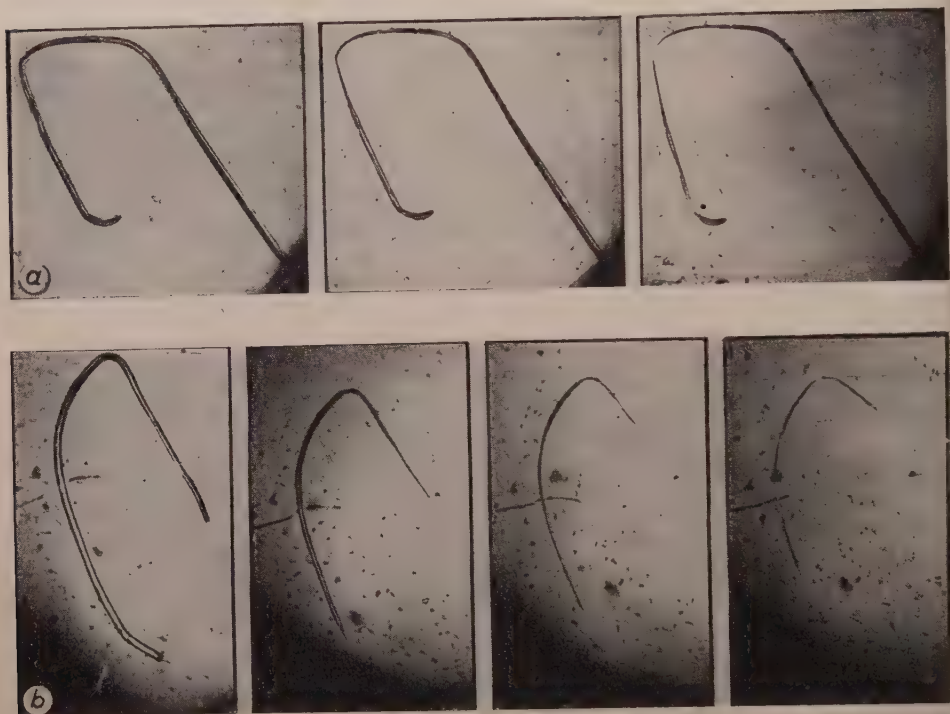


Abb. 6. Lösung und Geradewerden von plastisch deformierten NaCl-Nadelkristallen

der starken Ausbiegungen viele Spitzen bilden. Über eine ähnliche Erscheinung berichtet *Smekal* [8] bei der Verfärbung von dünnen deformierten Steinsalz-kristallen. Er stellt fest, dass die deformierten Teile bei Radiumbestrahlung eine intensivere Verfärbung zeigen (Abb. 7). *Dash* [9] fand ebenfalls, dass die deformierten Teile von Silikonkristallen hinsichtlich ihrer elektrischen Leitung ein anderes Verhalten aufweisen. Die Abb. 7 veranschaulicht also in gleicher Weise alle diese drei Veränderungen.

Bei diesen Untersuchungen wurde die weitere Beobachtung gemacht, dass wenn der sich auflösende Kristall genügend dünn geworden war, der gebogene Teil auf einmal sich gerade zu richten begann. Diese Phase dauert nur eine ganz kurze Zeit, nur wenige Sekunden, wonach sich der ganz dünn gewordene Kristall vollständig auflöst. Auch diese Phase ist aus den Bildern der

Abb. 6 ersichtlich, da sich mit dem blossen Auge feststellen lässt, dass sich die Äste beider Kristalle gegen Ende des Auflösungsprozesses etwas voneinander entfernen. Manchmal ist diese Geraderichtung ganz geringfügig. Diese Erscheinung ist ohne weiteres verständlich, denn sie weist darauf hin, dass ein dünner Teil an der Mittellinie des gebogenen Nadelkristalls bloss eine elastische Deformation erleidet. Natürlich wird dieser Kristallteil, wenn man die oberen, deformierten Teile von ihm entfernt, elastisch wieder einer geraden Lage zustreben.

An diese Beobachtung wird man vielleicht die allgemeine Bemerkung knüpfen können, dass diese Erscheinung im allgemeinen bei jeder plastischen Deformation zu finden ist. Wenn also ein grösserer Probekörper eine beliebige

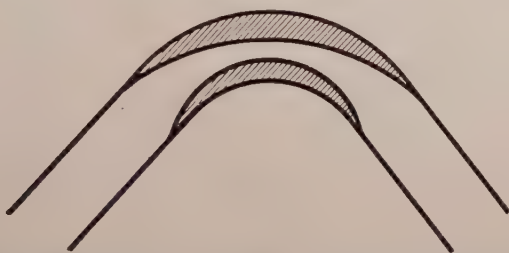


Abb. 7. Schematische Darstellung eines plastisch deformierten Kristalls. Der schraffierte Teil lost sich rascher auf, verfärbt sich nach *Smekal* rascher und verändert nach *Dash* seinen Leitungstypus.

plastische Deformation erleidet, üben in ihm diejenigen Teile, die nur eine elastische Deformation erfahren haben, eine Kraftwirkung auf den ganzen Körper aus. In gewissen Fällen kann diese Kraft eine Rolle im Verhalten des Körpers spielen.

6. *Kapillarrotation*. Im nachstehenden soll eine Erscheinung geschildert werden, die auf den ersten Blick in keinem Zusammenhang mit dem Kristallwachstum steht. Diese Erscheinung, die »Kapillardrehung« oder »Kapillarrotation« genannt werden könnte, lässt sich auf die folgende Weise hervorgerufen: ein Tropfen einer Lösung von konzentriertem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Fixiersalz, Natriumthiosulfat) wird auf einen Objektträger gebracht, wo er dann eine 0,1 bis 0,5 mm dicke Schicht bildet. Die Beobachtung im Mikroskop wird nichts Besonderes ergeben. Tröpfelt man jedoch einen Tropfen Alkohol so auf den Objektträger, dass der Alkohol mit dem Fixiersalz in Berührung kommt, so ist unter dem Mikroskop eine intensive Strömung zu sehen. Die Erklärung für diese intensive Bewegung ist, dass der Alkohol der Fixiersalzlösung Wasser entzieht, dass die Oberflächenspannung der Fixiersalzlösung an der Berührungsstelle zunimmt und dass sich der Tropfen der Fixiersalzlösung zusammenzieht, leichtsam als ob er sich vom Alkohol entfernen wollte. Diese Erscheinung ist auch bei zahlreichen anderen Flüssigkeiten bekannt, doch wird man in der

gegenwärtigen Kombination beobachten können, dass an einzelnen Stellen der Fixiersalztropfens eine intensive Drehbewegung auftritt. Besonders gut ist diese lebhafteste Drehbewegung wahrzunehmen, wenn sich in der Lösung feine Staubkörner befinden. Die Anzahl dieser Drehungen je Sekunde kann 5 bis

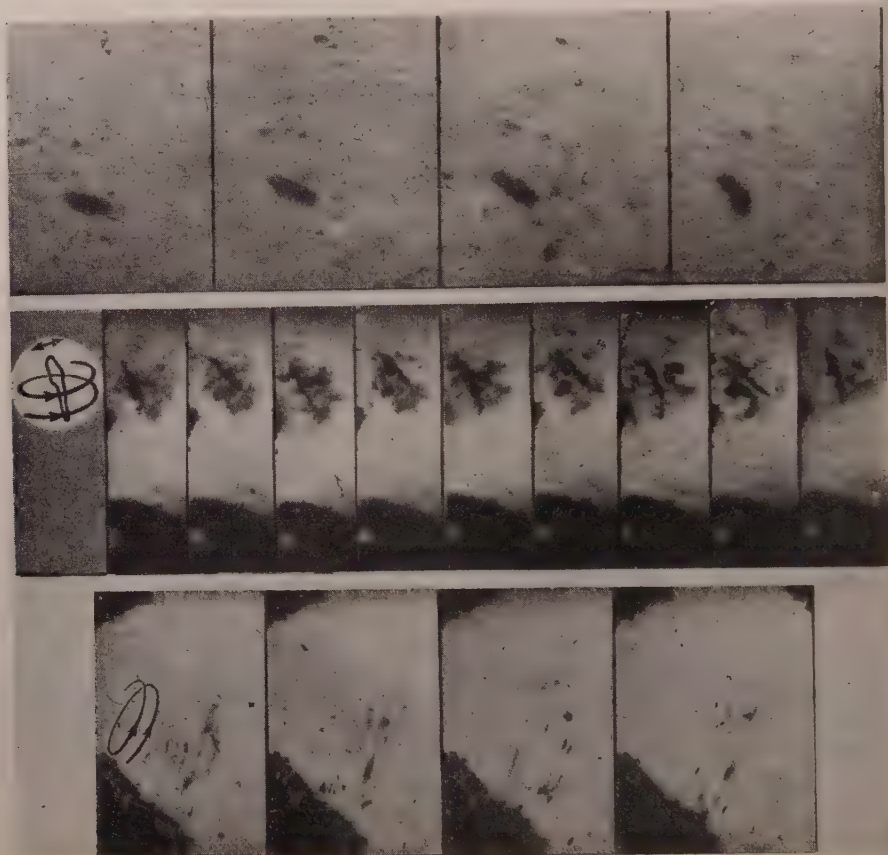


Abb. 8. Die Drehung eines grösseren Staubkornes bzw. grösserer Staubkörner bei der Kapillarrotation. Der längliche Körper ist in dem nächsten, nach $1/64$ sec aufgenommenen Bild etwas verdreht. Die in den zwei unteren Aufnahmereihen vorgeführte Rotation wird durch die schematischen Zeichnungen veranschaulicht.

10 oder noch mehr betragen. Es ist häufig zu beobachten, dass ganze Flächen diese Drehung ausführen, also ob man einen Teppich um einen seiner Ränder wickeln würde. Diese Erscheinung ist überaus eindrucksvoll und weist vieler Formen auf. Besonders interessant ist es, wenn ein feines Haar — eine in der Luft schwebende kleine Faser — in die Lösung gerät, wodurch zum Ausdruck kommt, dass die Drehungsachse der Glasoberfläche nahezu parallel ist. Die Erklärung für diese Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, dass sich im Tropfen

der Fixiersalzlösung parallel zur Oberfläche des Glases eine schichtenförmige Struktur ausbildet. Wenn man nun den Rand dieser Struktur mit einem Tropfen Alkohol aufreisst, dann verschieben sich die einzelnen Schichten gegeneinander. Verschieben sich zwei dünne Schichten aufeinander, so muss zwischen diesen beiden Schichten eine wirbelartige Drehung entstehen. Diese Erscheinung lässt sich zur subjektiven Beobachtung leicht hervorrufen, doch wurde auch ein Film aufgenommen, auf dem die Drehung in den einzelnen Augenblicken gut zu sehen ist. Um ein plastischeres Bild der Drehung zu erhalten, wurde der Lösung absichtlich feiner Staub beigemischt.

In Abb. 8 werden einige Bilder dieses Filmes gezeigt, aus denen hervorgeht, wie sich die Längsachse eines grösseren Staubkornes dreht bzw. wie mehrere Staubkörner eine gemeinsame Drehung ausführen.

Wodurch lässt sich nun diese schichtenförmige Struktur des Tropfens der Fixiersalzlösung erklären? Die Erklärung knüpft an das Bild der Übergangsschicht an. Wenn man nämlich das Fixiersalz aus einer gesättigten oder unterkühlten Lösung kristallisiert, wird man in den meisten Fällen flache Kristalle gewinnen, die mit einer Spitze wachsen, wie dies auch in den Filmaufnahmen der Abb. 1 ersichtlich war. Diese flachen Kristalle zeigen, dass solchen flachen Strukturen im Aufbau der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - und H_2O -Moleküle eine Bedeutung zukommt, was so zu verstehen ist, dass sich die Moleküle des Kristalls in der Richtung dieser flachen Platten leichter ordnen bzw. durch grössere Kräfte aneinander gebunden sind. Ein solcher Fall ist beim Glimmer bekannt. Man hat sich nun vorzustellen, dass sich in der unterkühlten oder gesättigten Lösung ein teilweise vorgeordneter Zustand in solche ebene Richtungen schon in der flüssigen Phase ausbildet und dass aus einer solchen Schicht ein grösseres zusammenhängendes Gebilde entsteht. Eine solche Schicht besitzt offenbar auch eine gewisse Dicke, doch lässt sich auf Grund der Beobachtungen aussagen, dass die Ausbreitung in der Richtung der Dicke viel geringer ist als in die zwei anderen Richtungen. Man kann fast sagen, dass die teilweise vorgeordnete Schicht eine entsprechende Anzahl von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - und H_2O -Molekülen teilweise ordnet und die überflüssigen Wassermoleküle ausstösst. Auf diese Weise bildet sich im Tropfen der Fixiersalzlösung gleichsam automatisch eine schichtenförmige Struktur aus. Für die Ausbildung solcher grösserer Schichten in einer Flüssigkeit gibt es zahlreiche Beispiele, so wurde z. B. mit Röntgenuntersuchungen festgestellt, dass auch im reinen Wasser mehrere H_2O -Moleküle übergangsweise eine Tetraederstruktur annehmen, was gleichfalls als eine zeitweise Kristallstruktur im Wasser aufgefasst werden kann. Wenn man dies überlegt, dann bereitet es auf Grund des oben gegebenen Bildes keinerlei Schwierigkeit, dass sich in der Lösung des Fixiersalzes, im flachen Flüssigkeitstropfen, eine schichtenförmige Struktur ausbildet.

Die Entstehung der Drehbewegung in einer so dichten Flüssigkeit wie in der gesättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung liesse sich allerdings wegen des grossen

inneren Reibungskoeffizienten nur schwer verstehen. Erklärt man jedoch das Zustandekommen der Drehung durch das Gleiten zweier aufeinander befindliche Schichten, so fällt eben diese Schwierigkeit fort, und die Drehung erhält eine mechanische Deutung.

Letztlich wird also die Erscheinung der Kapillarrotation eben zur Annahme verwendet, dass sich in der gesättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung einzelne schichtenförmige, teilweise vorgeordnete Zustände ausbilden, die früher in der Grenzschicht zwischen dem Kristall und seiner Lösung nachgewiesen wurden [1].

7. *Die Übergangsgrenzschicht bei der Rekristallisation der festen Phase Rekristallisationsphosphore.* Es wurden bereits mehrmals Bilder veröffentlicht [5], [9], aus denen hervorgeht, dass feiner NaCl-Staub unter grösseren Drücken (2000 bis 10 000 kg/cm^2) dichte Pastillen bildet und dass sich hierbei sehr viele anfängliche kleine Kristalle zu einem grösseren Korn (Einkristall) vereinen. Dieser Prozess kann nur stattfinden, wenn sich die Ionen der auf verschieden Weise orientierten anfänglichen NaCl-Körnchen in die durch den neuen Kern gegebene Richtung umorientieren. Auch hier muss eine Übergangsschicht zwischen dem neuen Kristall und den neben ihm befindlichen Kristalliten vorhanden sein, in der die alte Ordnung aufhört und sich ein neuer Zustand vorbereitet, von dem dann der Umordnungsprozess zum neuen Kristall ausgeht. Die Annahme, dass ein solcher Prozess tatsächlich stattfindet, dürfte durch folgenden Versuch bewiesen werden können.

Die gestellte Aufgabe bestand darin, durch Rekristallisation NaCl-Phosphore herzustellen. Vermischt man nämlich den Aktivator (TlCl) mit dem Ausgangsmaterial (NaCl), so muss sich dieses bei der Rekristallisation in die neuen Kristallite der Pastille einbauen, wobei die Pastille phosphoreszieren muss. Das als Aktivator benutzte TlCl wurde in Form einer 0,3%igen Lösung dem pulverförmigen Ausgangsmaterial hinzugefügt, in einem Achatmörser verrieben und im Exsikkator getrocknet. Das TlCl kristallisiert offenkundig an der Oberfläche der Kristallite des Ausgangsmaterials. Das so vorbereitete Material wurde unter Drücken von 2000 bis 10 000 kg/cm^2 gepresst. Äusserlich erhielt man die üblichen Pastillen, doch bestand das Neue hierbei darin, dass die so hergestellten Pastillen bei Bestrahlung mit ultravioletterem Licht tatsächlich phosphoreszierten. Die Tatsache der auftretenden Phosphoreszenz beweist, dass das TlCl , das sich in gesonderten kleinen Kristallblöckchen auf den Körnern des NaCl befunden hatte, sich nach der Rekristallisation in das Gitter der neu entstandenen Einkristalle einbaute. Bei diesen Versuchen wurde auch jedesmal nachgeprüft, dass die vorbereitete Mischung ($\text{NaCl} + \text{TlCl}$) vor dem Pressen nicht phosphoreszierte.

Die hier besprochene Erscheinung wurde von allen Seiten kontrolliert, es wurden nämlich aus dem gleichen Ausgangsmaterial ohne Zugabe von TlCl und dann wieder mit Zugabe von TlCl in verschiedenen Konzentrationen Pastillen gepresst. Die so erzeugten Pastillen wurden bei gleicher Bestrahlungs-

mit der Gesamtstrahlung einer Quecksilberdampfampe erregt, wobei die Phosphoreszenz auf eine auf die Pastillen gelegte photographische Platte wie beim Kontaktverfahren aufgenommen wurde. Eine solche Kontaktaufnahme wird in Abb. 9 gezeigt. In Abb. 9 spiegeln die *Schwärzungsflecken* bei gleichen Erregungs und Expositionsverhältnissen die Lichtsumme der einzelnen Pastillen wieder. Wie ersichtlich phosphoresziert das reine Ausgangsmaterial überhaupt nicht (schematisch kreisförmig punktiert). Dagegen phosphoreszieren sämtliche aktivierten Pastillen, u. zw. mit verschiedener Intensität bei verschiedenen Konzentrationen des Aktivators, wie dies aus den einzelnen Schwärzungsflecken hervorgeht.

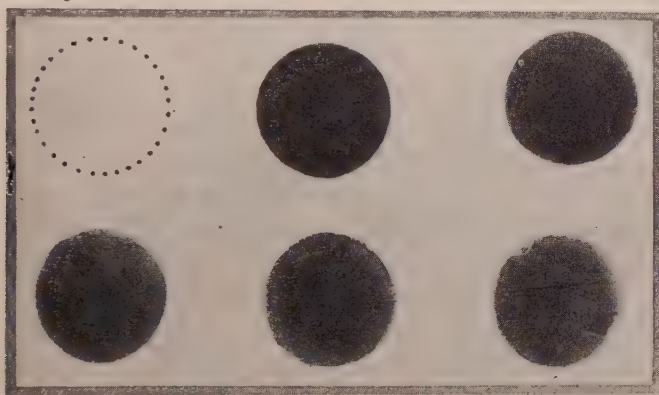


Abb. 9. Kontaktabdruck der Lichtemission von NaCl-Rekristallisationsphosphoren, die mit Thallium von verschiedener starker Konzentration aktiviert wurden. Erregung mit Ultraviolettbestrahlung. An der leeren Stelle (oben links) befand sich das nicht aktivierte Ausgangsmaterial.

Das Grundmaterial dieser Versuchsreihe war natürliches Steinsalz aus Wielicka. Dies muss nämlich betont werden, da es sehr schwierig ist, ein Ausgangsmaterial zu finden, das anfänglich überhaupt nicht phosphoresziert. So zeigt z. B. das von der Chinoin-Fabrik bezogene pro anal.-Material — obwohl es das reinste uns zur Verfügung stehende künstliche Material war — eine kleine anfängliche Phosphoreszenz. Das vom Laboratorium Vas bezogene pro anal.-Material phosphoreszierte ziemlich stark und war daher ganz unbrauchbar. Dieses Material war jedoch auch insofern nicht rein, da es bereits an sich einen rosa Grundton aufwies. In grösseren Mengen stand natürliches Steinsalz aus Désakna zur Verfügung, das nach entsprechender Auflösung, Filtration und Rekristallisierung sehr rein ist, das jedoch nach Pressen zu Pastillen eine ziemlich starke Phosphoreszenz aufweist. Aus diesem Grunde konnte zu diesen Versuchen nur natürliches Steinsalz aus Wielicka genommen werden, von dem leider nur sehr wenig zur Verfügung stand.

Die in Abb. 9 gezeigten Bilder beweisen eindeutig, dass sich der Aktivator durch die Rekristallisation in das Kristallgitter einbaut.

Zu dieser Versuchsreihe gehört auch die Feststellung, dass die Phosphoreszenzintensität der Pastillen von der Presstemperatur und von der Wärmebehandlung der fertigen Pastillen abhängt. So weist z. B. eine bei Zimmertemperatur hergestellte Pastille eine gewisse Lichtintensität auf, die sich aber nach der Wärmebehandlung auf ungefähr das Fünffache des Ausgangswertes erhöht. Die Richtigkeit des hier gewählten Ausgangspunktes konnte also vollauf bestätigt werden, denn es wurde eine durch Rekristallisation erfolgte Herstellung der *Hilsch'schen* Alkalihalogenphosphore verwirklicht. Auf diese Weise wird man erwarten dürfen, dass die Phosphoreszenz auch über den inneren Mechanismus der entstandenen Kristallite gewisse Aufschlüsse geben wird.

Man kann sich den Einbau des Aktivators in das Grundmaterial gemäß dem Schema in Abb. 10 vorstellen, wo 1, 2 und 3 die anfänglichen NaCl-Kristallite darstellen, die sich im neuen grossen Kristallit umordnen. An den Rändern von 1, 2 und 3 bezeichnen die kleinen schwarzen Punkte die kleinen Kristallite des Aktivators. Das ganze Material befindet sich unter Druck. Zwischen den Kristalliten 1, 2 und 3 und dem neuen Kristall befindet sich die durch gekreuzte Schraffierung angedeutete Übergangsschicht, wo sich das Gittersystem des Aktivators und der alten Kristallite auflöst, sich diese Bestandteile miteinander vermengen und schliesslich an den neuen Kristallit anordnen. Wie aus der Abbildung hervorgeht, kommt der Übergangsschicht bei der Kristallisation in der festen Phase eine ebensolche Rolle zu wie bei der Kristallisation aus einer Lösung.

Die hier geschilderte sog. Rekristallisationsmethode zur Herstellung von Phosphoren lässt sich offenbar auch bei anderen Phosphoren verwirklichen und dürfte gegebenenfalls auch einen praktischen Wert haben. Vorderhand sei nur hervorgehoben, dass diese Methode neue Anhaltspunkte zur Erforschung des Kristallisationsmechanismus und der inneren Struktur der Phosphore liefert.

Diese Erscheinung dürfte zweifellos auch in der Natur sehr oft auftreten, wobei es offenkundig ist, dass auch dies einer jener zahlreichen Prozesse ist, die in der Natur die Entstehung der vielerlei Eigenschaften besitzenden Kristalle hervorrufen.

8. *Elektronendiffusion*. Im Laufe der Rekristallisationsversuche wurde eine weitere interessante Erscheinung wahrgenommen. Bei gewissen höheren Temperaturen wurden nämlich Pastillen gewonnen, die eine Färbung aufwiesen. Das geübte Auge erkannte sofort, dass es sich hierbei um die additive Verfärbung von NaCl-Kristallen handelte. Schon früher waren häufig blasse Färbungen aufgetreten, da aber die Pastillen vom durchsichtigen Zustand bis zum reinen Weiss in den verschiedensten Abstufungen opalisieren, konnte in vielen Fällen nicht an eine Verfärbung gedacht werden, während im gegenwärtigen Fall die gelblichbraune Verfärbung so charakteristisch auftrat, dass kein Zweifel möglich war.

Um über die Beschaffenheit der Verfärbung Auskunft zu erhalten, wurden an den einzelnen Pastillen Lichtabsorptionsmessungen durchgeführt. Einige dieser Absorptionskurven sind in Abb. 11 dargestellt.

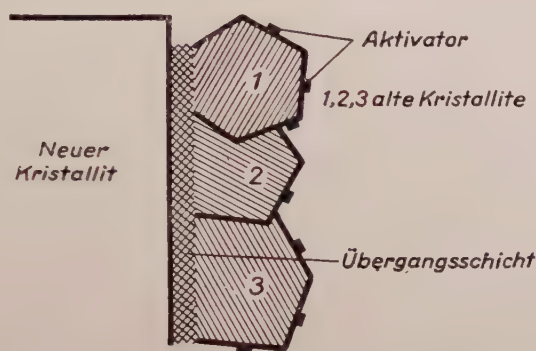


Abb. 10. Schematisches Bild der Rekristallisation und der Entstehung von Phosphoren. Die Rolle der Übergangsschicht

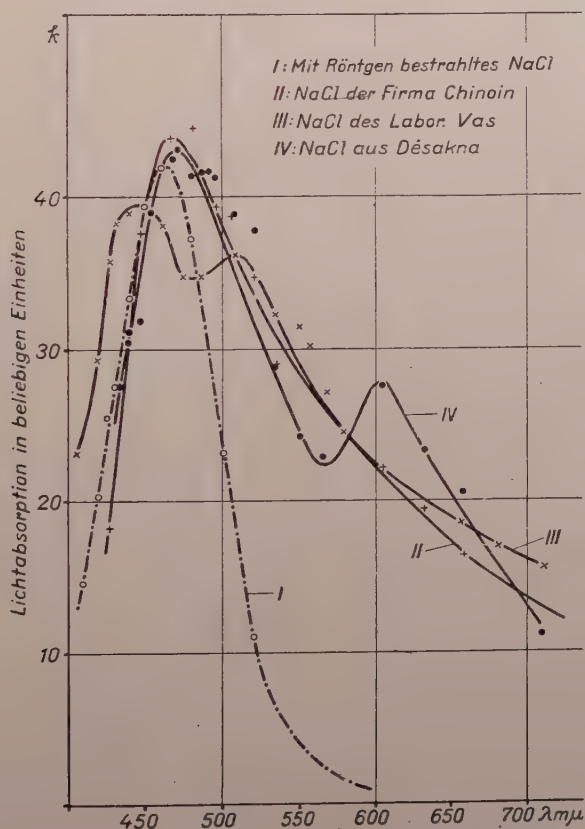


Abb. 11. Absorptionsspektrum der unter Druck durch Elektronendiffusion verfärbten Pastillen

Zum Vergleich wurde zuerst das Absorptionsspektrum eines mit Röntgenstrahlen behandelten NaCl-Kristalls aufgetragen (Kurve I), das die aus der Literatur bekannte, für das NaCl kennzeichnende stabile Kurve ergibt. Die Kurven II, III und IV stellen die an Pastillen verschiedener Herkunft gemessene Werte dar. Die Maxima der Kurven liegen in dem entsprechenden charakteristischen Spektrumbereich von $\lambda = 450\text{--}480\text{ m}$ Wellenlänge, was für das F-Zentrum kennzeichnend ist. Die Kurven sind auch links und rechts vom Maximum ziemlich hoch. Der überwiegende Teil davon geht auf Kosten der Lichtzerstreuung, weil die Pastillen niemals vollständig durchsichtig sind. Auch die durchsichtigen Pastillen werden nach längerer oder kürzerer Zeit trübe, was bereits eine alte Beobachtung ist. Jedoch ragen auch bei starker Lichtzerstreuung die Absorptionsmaxima der F-Zentren an den 2—3 mm dicken Pastillen gut hervor. Diese Messungen stellen das grobe Ergebnis dar. Die Verfärbung der Pastillen ist nicht gleichmässig, sondern es gibt hellere und ungleichmässig gefärbte Teile. Doch ist dies auch bei der additiven Verfärbung der Einkristalle der Fall, obwohl es sich dort um unversehrte Kristalle handelt. Auf Grund der Kurven der Abb. 11 weist also die Natur der Verfärbung eindeutig auf die Gegenwart von F-Zentren und deren Kolloide hin.

Die Erklärung für diese Erscheinung kann nur sein, dass bei dieser Temperatur Elektronen aus dem Metall in den Kristall diffundierten. Dem steht kein grundsätzliches Hindernis entgegen, weil bei der Temperatur von ungefähr 600°C auch das Metall der Presse — das im gegenwärtigen Fall Stahl war — Elektronen abgibt. Es handelt sich also darum, dass ähnlich wie bei der additiven Verfärbung, wo der Kristall in geschmolzenes metallisches Natrium oder Kalium getaucht wurde [12] und wo das metallische Na oder K die Elektronen lieferte, jetzt der Stahl der Pressform die Elektronen bereitstellt. Bei den Pastillen ist es auffallend, dass die Diffusion in den Kristall rasch erfolgt. Bedenkt man aber, dass bei den Pastillen viele Kristallflächen vorhanden sind, so wird auch dies verständlich.

In der Abb. 11 sind neben dem Maximum des F-Zentrums noch einige andere selbständige Absorptionsmaxima zu sehen. Diese Maxima können zwar nach der Korrektur des zerstreuten Lichtes eine geringfügige Verschiebung erleiden, doch ist an ihrer Realität nicht zu zweifeln.

Der Umstand, dass neben dem Maximum der F-Zentren auch andere Maxima auftreten, stimmt mit den Messungen von *Tarján* an NaCl-Kristalle, die mit Kolloiden verfärbt wurden, überein [7].

Über die Erscheinung selbst wird nächstens *Morlin* ausführlich berichtet. Hier sei nur auf ihre grundsätzliche Bedeutung hingewiesen. Die additive Verfärbung der Alkalihalogenkristalle wurde zuerst von *Siedentopf* im Jahre 1901 ausgeführt, wobei er die Kristalle im Dampf von Na oder K verfärbte. Die Kristalle nahmen meistens allerlei Farben von rosa bis violett an, und die Farben traten gleichzeitig in demselben Kristall in Erscheinung. Der Verfasser

verfärbte im Jahre 1926 Kristalle in flüssigem metallischem Na oder K ganz einfach in einer Reagenzröhre. Manchmal konnte hierbei eine ziemlich gute gelbliche Farbe erzielt werden. Später färbte *Hilsch* auf elektrischem Wege durch Diffusion aus einer negativen Spitze und jetzt war aus den im vorstehenden beschriebenen Versuchen ersichtlich, dass sich die Kristalle, wenn der Kontakt zwischen dem Metall und dem Kristall sehr intensiv ist — bei einem Druck von 2000 bis 10 000 kg cm² —, in jedem beliebigen Metall verfärben. Dieser Verfärbungsversuch wurde nämlich auch mit metallischem Silber und Kupfer ausgeführt und hierbei das Innere der Stahlpresse mit einer Folie aus diesen Metallen überzogen; in jedem einzelnen Fall konnte eine Verfärbung erzielt werden. Es ist allerdings zu erwähnen, dass obwohl die verschiedenen Proben jeweils einen etwas anderen Farbton ergaben — was also anzeigt, dass hier noch Teilprobleme ungelöst sind — das Ergebnis dennoch eindeutig war: das als Ausgangsmaterial dienende NaCl-Pulver zeigte, von was für einem Metall es auch immer umschlossen wurde, bei entsprechendem Druck und entsprechender Temperatur eine der additiven analoge Verfärbung.

Die Grundlage dieser Erscheinung ist, dass Elektronen aus dem Metall in den Kristall eindringen. Dies kann in der Natur bei geologischen Formationen ganz allgemein auftreten, doch kann dies auch bei technologischen Prozessen vorkommen. Die Frage lässt sich kurz so formulieren, dass es sich hier um den *Richardsonschen* Effekt handelt: die Elektronen treten aus dem Metall in ein Dielektrikum über, wobei die *Richardsonsche* Austrittsarbeit von der wechselseitigen Wirkung des Metalles und des Dielektrikums (Dielektrizitätskonstante) bestimmt wird. Die geologische Bedeutung dieser Erscheinung wird keineswegs durch die Tatsache vermindert, dass der *Richardsonsche* Effekt bei Zimmertemperatur klein ist. Wesentlich ist indessen, dass der Effekt vorhanden ist und dass die geologischen Zeiten den kleinen Wert des exponentiellen Gliedes kompensieren. In tieferen Schichten steigt dagegen auch die Temperatur auf beträchtliche Werte an. Die Diffusion der Elektronen in den Kristall kommt in zahlreichen Erscheinungen zur Geltung. So kann man jetzt daran denken, dass bei Leitungsmessungen die in den Kristall diffundierenden Elektronen die einzelnen Fehlerstellen besetzen und so die Leitungswerte verändern. Es wurde nämlich vom Verfasser schon früher beobachtet (nicht veröffentlichte Messungen), dass sich die Leitungswerte häufig unmotiviert änderten. Schon jetzt darf man die Behauptung aufstellen, dass bei den in unserem Institut im Gange befindlichen Untersuchungen über den Leitfähigkeitsmechanismus die Heranziehung der Elektronendiffusion als Erklärung die Deutung vieler Leitungsphänomene ermöglicht. Über diese Erfahrungen werden *Jeszenszky* und *Tomka* an einer anderen Stelle berichten.

Zusammenfassung

1. Es wurde auf neue Erscheinungen der plastischen Deformation hingewiesen.

2. Die plastisch deformierten Teile der NaCl-Nadelkristalle zeigen eine grössere Löslichkeit als die nichtdeformierten Teile.

3. In den plastisch deformierten Kristallen gibt es Teile, die elastisch deformiert sind. Nach der Ablösung der plastisch deformierten Teile werden diese wieder gerade.

4. An Hand von Filmaufnahmen wurden die sprunghaften Phasen des Kristallwachstums bei $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Kristallen vorgeführt.

5. In einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurde eine Rotationserscheinung beobachtet, die dann auftritt, wenn man die Grenzen des Tropfens mit Alkohol löst, und der die Bezeichnung »Kapillarrotation« gegeben wurde. Eine Erklärung für diese Drehbewegung dürfte die Entstehung von teilweise vorgeordneten Teilen in der Lösung bilden.

6. Es wurde Nachweis erbracht, dass sich bei der Rekristallisation von Alkalihalogenkristallen ein dem Kristall beigemischter Aktivator in die Kristallite der Pastille einbaut und dass dadurch die sog. Rekristallisationsphosphore entstehen.

7. Die Eigenschaften der Rekristallisationsphosphore ändern sich je nach den angewandten Temperaturen. Auch infolge der Wirkung der Wärmebehandlung treten in ihnen beträchtliche Veränderungen auf.

8. Während des Pressens diffundieren aus dem Metall Elektronen in die Pastillen und rufen fallweise eine so starke Verfärbung der Pastillen hervor, dass das für das F-Zentrum charakteristische Maximum gemessen werden kann. Es wurde auf die allgemeine Form dieser Erscheinung und auf ihre Bedeutung in der Geologie hingewiesen.

Bei den hier geschilderten Untersuchungen leisteten *F. Fáthy*, *S. Császár*, *Z. Morlin* und *B. Jeszenszky* wertvolle Hilfe; es sei ihnen auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen. Die mechanischen Konstruktionsarbeiten des Filmaufnahmeapparates wurde von Mechaniker *A. Kertész*, die photographischen Arbeiten von Frau *K. Cseh-Szombathy* durchgeführt.

LITERATUR

1. Z. Gyulai und S. Bieleck, *Acta Phys. Hung.*, **1**, 199, 1952.
2. Z. Gyulai, *Zs. f. Phys.*, **133**, 317, 1954.
3. Z. Gyulai, *Magyar Fizikai Folyóirat*, **2**, 371, 1954.
4. Z. Gyulai, *Zeitschr. f. Kristallographie*, **91**, 142, 1935.
5. Z. Gyulai und Z. Morlin, *Fizikai Szemle*, **2**, 4, 1952.
6. Z. Morlin, *Acta Phys. Hung.*, **4**, 3, 1954.

7. *I. Tarján*, Doktordissertation, Debrecen, 1939, spätere Mitteilung Zs. f. Phys., **125**, 497, 1949.
8. *A. Smekal*, Wien. Ber., **4**, 1927 und **4**, 131.
9. *W. C. Dash*, Phys. Rev., **97**, 354, 1955.
10. *A. Kossel*, Leipziger Vorträge, 1928.

К ФИЗИКЕ КРИСТАЛЛОВ

Ж. ДЬЮЛАИ

Резюме

К физике роста кристаллов описываются следующие опыты.

На кинолентку снимался рост кристаллов из раствора соли закрепителя ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), при помощи чего можно хорошо наблюдать правило роста кристаллов Косселя. На игольчатых кристаллах, претерпевших пластичную деформацию (изгиб) при высоких температурах наблюдается выпрямление (рекристаллизация). Игольчатые кристаллы NaCl , претерпевшие также пластичный изгиб, на изогнутой части показывают более интенсивную растворимость. При соприкосновении раствора соли закрепителя и спирта под микроскопом наблюдается интенсивное вращение. Это явление объясняется следующим образом: в растворе соли закрепителя возникает некоторое полуупорядоченное, слоенное состояние; эти слои под воздействием спирта скользят друг о друга вследствие капиллярных эффектов и это скольжение слоев вызывает вращение. Рекристаллизацией можно добиться получения также фосфоресцирующих веществ. Так, например, добавляя к исходному веществу (NaCl) TiCl_2 (в качестве активатора) при приложении большого давления можно получить таблетку, которая фосфоресцирует под воздействием ультрафиолетовых лучей. Если прессование таблетки производится при температуре 600°C , тогда электроны переходят в таблетку NaCl из вещества стального пресса и они образуют F-центры в NaCl . Максимум кривой поглощения совпадает с максимумом кривой поглощения кристаллов NaCl , облученных рентгеновскими лучами.



SUBSTANCES MINÉRALES CRISTALLINES A EMISSION LUMINESCENTE INFRAROUGE

Par

M. EDMOND GRILLOT

LABORATOIRE DE LUMINESCENCE, PARIS

(Présenté par Z. Gyulai — Reçu le 12. VIII. 1955)

A l'encontre des substances minérales cristallines à émission lumineuse visible, celles à émission infrarouge ne sont pratiquement étudiées que depuis seulement quelques années. Actuellement, les recherches sur ces dernières se poursuivent dans deux directions principales.

D'une part, *Lachkarev* et ses collaborateurs, qui ont signalé en 1946 la luminescence infrarouge du protoxyde de cuivre, en ont précisé plus récemment les propriétés. Or c'est précisément sur Cu_2O que *Gross* et ses collaborateurs ont apporté en 1951 la preuve expérimentale de l'existence de l'exciton, système quasi-hydrogénoïde constitué par un électron lié à un trou positif. Un schéma est ici proposé, qui représente et précise le mécanisme excitonique de l'émission lumineuse et de la photoconductivité de Cu_2O , mécanisme qui explique l'anomalie du temps de relaxation.

J'ai d'autre part étudié l'émission rouge et infrarouge du sulfure de cadmium activé à l'argent (celle-ci étant considérée depuis longtemps comme probable) ainsi que l'émission infrarouge du sulfure de cadmium activé au cuivre. Dans ce dernier, en variant la concentration du cuivre, deux sortes de centres luminogènes ont été mises en évidence. Il semble en être de même pour le sélénure de cadmium et pour les sulfures mixtes de cadmium et de mercure, activés au cuivre, d'après les courbes publiées par *Garlick* et *Dumbleton*.

La comparaison des trois sortes de centres luminogènes correspondants (argent et cuivre) dans le sulfure de zinc et le sulfure de cadmium montre que l'écart énergétique entre la bande de valence et le niveau d'un centre donné est caractéristique de la nature de ce dernier. Ce résultat semble permettre de rejeter définitivement, dans ce cas, la théorie de l'atome luminogène interstitiel.

Introduction

Les substances minérales cristallines à émission lumineuse se manifestent dans la région visible du spectre ont fait l'objet, depuis longtemps, de très nombreux et très importants travaux. Par contre, celles dont l'émission a lieu dans la région infrarouge du spectre, n'ont été pratiquement pas étudiées, jusque voici seulement quelques années. Les raisons en sont sans doute que les diverses applications pratiques des premières incitèrent les chercheurs à se préoccuper surtout de celles-ci. Leurs propriétés, par exemple l'intensité de la lumière émise, la couleur de l'émission étaient accessibles à l'œil et mesurables à l'aide de moyens techniques relativement simples.

Avant 1946, la possibilité d'une émission lumineuse infrarouge ne se trouva guère qu'évoquée, d'une manière d'ailleurs assez peu précise. *Pauli* [1] en 1911 l'a indiquée à propos du sulfure de strontium et du sulfure de calcium, l'un et l'autre additionnés de nickel. En 1923, *A. Guntz* [2], qui le premier a étudié la luminescence des sulfures mixtes de zinc et de cadmium, a signalé

que sur certains échantillons de sulfure de cadmium pur calcinés avec addition d'argent, une faible fluorescence à la limite du rouge était observée, et qu'il était probable qu'elle s'étende assez loin dans la région infrarouge du spectre. Quatorze ans plus tard, *J. T. Randall* [3] puis *K. Kamm* [4] refirent leur l'opinion de *Guntz*, qui fut un peu mieux précisée, par extrapolation des résultats dans l'infrarouge visible (comme il sera dit plus loin), l'année suivante par *S. Rothschild* [5].

Les perfectionnements de la technique de détection de l'infrarouge, aussi bien que le développement de certains problèmes concernant l'absorption lumineuse, la photoconductivité et la luminescence elle-même, incitèrent à entreprendre une étude plus approfondie et plus systématique des cristaux à émission infrarouge.

Cette étude se développe actuellement dans deux directions principales : d'une part sur le protoxyde de cuivre et d'autre part sur le sulfure de cadmium diversément activé et les sulfures mixtes de cadmium et de mercure. L'un et l'autre apportent une contribution intéressante à la Chimie Physique de l'état cristallin. C'est pourquoi, dans l'exposé qui suit, j'évoquerai d'abord brièvement les travaux récents de *Lachkarev* et ses collaborateurs sur l'oxyde cuivreux, avant de résumer mes recherches sur le sulfure de cadmium.

Luminescence infrarouge du protoxyde de cuivre

C'est en 1946 que la luminescence infrarouge du protoxyde de cuivre cristallisé, obtenu par la méthode habituelle dans un four oxydant, a été signalée pour la première fois par *V. E. Lachkarev* et *K. M. Kossonogova* [6]. Ces auteurs indiquaient déjà qu'excité par de la lumière visible dans l'intervalle 5400—5600 angstroms, Cu_2O fournissait une émission dans la région des longueurs d'onde supérieures à 0,9—1 micron et qu'à la température ordinaire, le rendement quantique de cette émission était en moyenne de 10% ; l'augmentation du rendement avec un abaissement de température était très importante. Plus récemment, *Iou. I. Karkhanine* et *V. E. Lachkarev* [7] ont pu préciser que l'émission est composée d'une bande étroite, son maximum étant situé à 0,9 micron lorsqu'on opère à 20 degrés, et se déplaçant jusqu'à 0,93 micron lorsqu'on refroidit jusqu'à —180 degrés. La courbe de répartition énergétique spectrale de cette luminescence qu'ils donnent est en bon accord avec celle publiée indépendamment, par *G. F. J. Garlick* et *M. J. Dumbleton* [8].

Le protoxyde de cuivre est l'un des semi-conducteurs qui a fait l'objet des plus nombreuses recherches, notamment de la part de *A. F. Ioffe* et de ses élèves. Sa conductibilité à l'obscurité, qui croît avec l'excès stoechiométrique d'oxygène, est principalement due aux déplacements des trous positifs. La luminescence de tels semi-conducteurs n'avait pas encore été observée.

De plus, c'est précisément dans le protoxyde de cuivre que *E. F. Gross* et ses collaborateurs ont apporté la preuve expérimentale de l'existence de l'exciton, dont la conception initiale est due à *Ia. I. Frenkel*, il y a une vingtaine d'années et a été précisée ensuite par *Mott* puis *Wanier*. Lorsque, par absorption fondamentale, un électron du cristal reçoit une énergie qui l'extrait de la bande de valence, il apparaît une hétérogénéité particulière du champ intracristallin qui se présente comme une charge positive fictive : c'est ce qu'on appelle un trou positif. Un électron voisin peut venir le combler, mais il laisse alors derrière lui la même hétérogénéité, si bien que tout revient à un réel déplacement du trou positif.

Si l'énergie reçue par l'électron est suffisante, l'électron et le trou se meuvent librement, indépendamment l'un de l'autre, dans le réseau cristallin : ce sont les deux porteurs de charge qui contribuent, chacun pour sa part, à la conductibilité du solide. Mais si cette énergie est moindre, l'électron et le trou sont susceptibles de rester en interaction, en raison de leurs charges opposées. Ils seront alors en mouvement l'un par rapport à l'autre, sur des orbites définies correspondant à des états énergétiques quantifiés. C'est ce qui constituerait l'exciton, système quasi-hydrogénoïde susceptible de se déplacer dans le réseau cristallin.

En 1952, la preuve expérimentale de l'existence de l'exciton a été fournie par *E. F. Gross* et *N. A. Karriev* [9] par l'étude, à l'aide d'un spectographe très dispersif, de la région limite d'absorption du protoxyde de cuivre. A la température ordinaire, cette limite leur est alors apparue constituée de trois parties distinctes : un premier palier limité à 6.341 angstroms, un second plus incliné limité à 6.284 angstroms et enfin une courbe à forte inclinaison, arrondie, atteignant à 6.040 angstroms l'absorption maxima. Par refroidissement, toute cette limite se déplace vers les courtes longueurs d'onde, découvrant à -196° toute une série de raies étroites d'absorption, analogues à un spectre atomique. Sept raies, convergeant vers la limite du spectre continu ont ainsi été observées par *Gross* et *Karriev*. Leurs écarts de fréquences vérifient une loi de série d'atome quasi-hydrogénoïde :

$$\Delta\nu_k = \frac{B}{k^2}$$

avec k égal 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 et B égal à 785 cm^{-1} .

Ce phénomène, confirmé par des auteurs japonais [10] et français [11] est considéré comme le spectre optique de l'exciton dans le cristal de protoxyde de cuivre.

Une deuxième série excitonique y a d'ailleurs été découverte ultérieurement. En réalisant par polissage des pellicules de protoxyde de cuivre de plus en plus minces *E. F. Gross* et *B. P. Zakhartchenia* [12] ont observé un affaïssement de l'absorption, après la première série des raies de l'exciton. Une pellicule de 20

microns d'épaisseur, refroidie à la température de l'azote liquide, leur a dévoilé une deuxième série de raies d'absorption, à caractère également quasi-hydrogéoïde

$$\Delta\nu'_{k'} = \frac{B'}{k'^2}$$

avec k' égal 2, 3, 4 et 5 et B' égal à 1.246 cm^{-1} .

Ces deux sortes d'excitons caractérisent peut être une subdivision de la bande de valence en deux sous-bandes distinctes, d'où l'existence possible de plusieurs espèces de trous dans une même bande.

En France, *Nikitine* et ses collaborateurs [13] ont refait ces expériences d'absorption du protoxyde de cuivre en lames très minces. Ils ont proposé d'envisager trois séries de raies, l'une dans le jaune (la plus facilement observable), l'autre dans l'orangé (première raie de la série jaune de *Gross*, aberrante par rapport à la formule (1)) et la troisième dans le vert (observable seulement en lames très minces). Pour eux seule la dernière serait la série fondamentale, les autres étant composées de raies satellites de vibration. Cette manière de voir avait été aussi envisagée par *Gross*.

Les récentes acquisitions expérimentales concernant l'exciton dans les cristaux de protoxyde de cuivre, de sulfure de cadmium [14] et d'iodure de plomb et de l'iodure mercurique [15] sont maintenant très nombreuses. Je me bornerai à signaler ici que *E. F. Gross*, *B. P. Zakhartchenia* et *N. M. Reinov* ont observé, d'une part [16] qu'à la température de l'hélium liquide, les termes 2, 3 et 4 de la première série (jaune) se dissocient en triplets et que, d'autre part [17], à -196°C un très bel effet *Stark* se manifeste pour des champs de quelques milliers de volts par cm. Les triplets se retrouvent alors progressivement, avec naturellement un décalage dû à la différence de température. Par contre, l'effet *Zeeman* est beaucoup plus faible ; pour un champ de 28 000 cerstedts, seul le premier terme de la série jaune présente un élargissement notable.

Dès que fut envisagée la conception de l'exciton, susceptible de se former à la limite de l'absorption lumineuse dans un cristal, les théoriciens tentèrent d'y avoir recours pour expliquer les phénomènes de luminescence. La Conférence de Luminescence d'Oxford, en 1938, en apporte plusieurs exemples. Cependant, cette hypothèse restait aléatoire, et fut progressivement abandonnée jusqu'à ce que les travaux de *Gross*, mentionnés ci-dessus, lui aient enfin fourni une base expérimentale incontestable. Dès lors, *Iou. I. Karkhanine* et *V. E. Lachkarev*, après une étude plus approfondie des propriétés de l'émission lumineuse infrarouge du protoxyde de cuivre, ne manquèrent pas d'envisager un mécanisme excitonique à la base de cette émission [7]. Ils s'appuient sur les trois séries de faits suivants :

1° : En premier lieu, le rendement quantique de luminescence ne dépend pas de la longueur d'onde excitatrice, dans toute la région d'intense absorption

(0,41 à 0,65 micron). Il augmente d'une façon continue par refroidissement de l'échantillon, sa valeur absolue étant toujours grande et n'étant pas inférieure à 50% à basse température. La luminescence serait donc liée à l'absorption de la lumière dans le réseau, conduisant comme nous l'avons vu à la formation d'excitons.

2° : Le rendement de luminescence de différents échantillons est d'autant plus grand que la conductibilité est grande. Les atomes d'oxygène stoechiométriquement excédentaires, ou, ce qui revient au même, les lacunes cuivre correspondantes, jouent donc de toute évidence, un rôle prépondérant.

3° : Dans le protoxyde de cuivre, le mouvement des photoélectrons peut être dirigé à l'aide de champs électriques relativement petits. Des électrodes semi-transparentes déposées sur une pellicule de Cu_2O permettent d'extraire 90% des photoélectrons avec un champ de 200 volts par cm. [18]. Comme dans ces conditions, avec des champs atteignant 1000 volts par cm., aucune variation (à 0,5% près) de l'intensité de la luminescence infrarouge n'est observée, on est tenté de conclure que le transfert de l'énergie, du réseau jusqu'aux défauts de réseau n'est pas attribuable aux photoélectrons, mais est le fait des excitons eux-mêmes.

Karkhanine et Lachkarev n'ont pas manqué de faire remarquer que l'explication par un mécanisme excitonique de la luminescence infrarouge du protoxyde de cuivre doit être comparé à celui qui a été proposé par *V. P. Jouze* et *S. M. Rivkine* en ce qui concerne sa conductivité [19]. Ces auteurs ont en effet observé, en 1950, qu'à la limite d'absorption de Cu_2O , vers 0,63 micron, la photoconductibilité est encore très grande. Comme cet effet présente de plus un caractère d'addition non-stoechiométrique, la théorie classique permettrait d'envisager que ce sont les électrons amenés par effet thermique sur des niveaux accepteurs de lacunes cuivre du réseau qu'un photon absorbé porterait dans la bande de conductibilité. Pourtant, à 0,63 micron, l'absorption elle-même est beaucoup trop grande pour être attribuable à des défauts de réseau, dont la concentration reste malgré tout relativement petite : c'est un phénomène qui intéresse tout le réseau lui-même, avec formation d'excitons. C'est à partir de ceux-ci que les photoélectrons apparaîtraient, par phénomène secondaire au niveau de certaines lacunes cuivre.

Le schéma de la figure 1 me paraît représenter et préciser le mécanisme excitonique de la luminescence et de la photoconductivité du protoxyde de cuivre. Par absorption d'un photon de lumière excitatrice dans le réseau fondamental, un exciton apparaît. L'état énergétique de l'électron de l'exciton au moment de la formation de celui-ci, est sur l'un des niveaux discrets qui résultent des expériences de *Gross*. Dans l'hypothèse de l'existence d'une subdivision de la bande de valence, l'état énergétique du trou correspondrait à l'un des points de l'une des deux sous-bandes de valence. Sur la figure 1, *a* et *c* seraient des excitons formés dans la série verte, *b* et *d* des excitons formés

dans la série jaune. L'exciton diffuse ensuite dans le réseau. Le niveau énergétique de son électron se situerait alors à 0,14 eV au dessous de la bande de conductibilité, alors que celui du trou qui lui est lié correspondrait rapidement au niveau supérieur de la bande de valence (excitons *e*, *f*, *g* et *h* de la figure 1). Dans son déplacement, l'exciton peut se trouver en présence d'une lacune cuivre. Si le niveau accepteur correspondant à cette lacune comporte un électron, la collision de l'exciton avec celui-ci aurait pour effet de faire passer l'un des électrons dans la bande de conductibilité alors que l'autre comblerait le trou

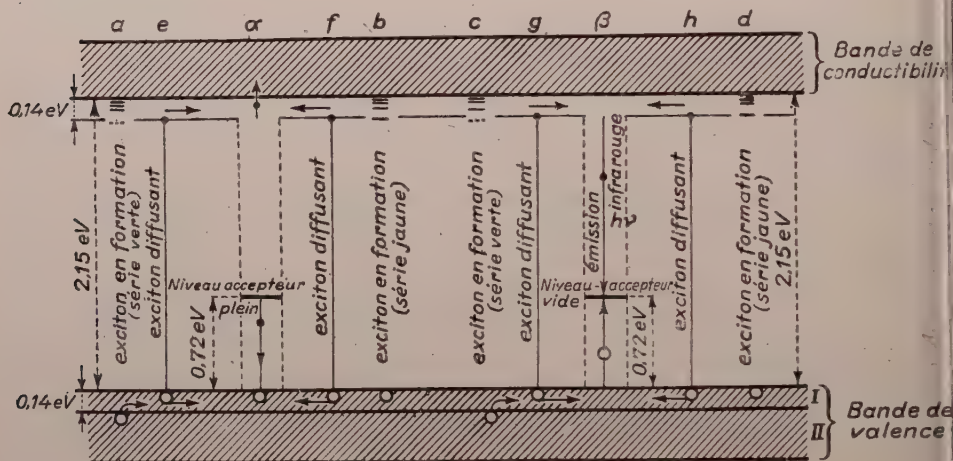


Fig. 1. Mécanisme excitonique de la luminescence et de la photoconductivité de Cu_2O

de la bande de valence : c'est ce qui est représenté en α dans la figure 1. Par contre si à l'instant considéré ce niveau accepteur est vide d'électron, l'exciton pourra s'y annihiler. Il y aurait alors émission d'un quantum de lumière infrarouge (présenté en β dans la figure 1), dont la valeur moyenne de 1,29 eV nous précise la position du niveau accepteur de la lacune cuivre. Le reste de l'énergie sera transmise au réseau, sous forme de phonon [20].

Le passage des électrons, de la bande de valence jusqu'aux niveaux accepteurs des lacunes est évidemment lié à un effet thermique ; on sait qu'en règle générale, aux basses températures, il y a très peu d'électrons sur les niveaux accepteurs : ce serait pourquoi le rendement quantique de luminescence serait grand alors que l'effet photoconducteur serait faible. A partir d'une certaine valeur, l'élévation de température modifie considérablement le rapport des nombres des niveaux accepteurs porteurs d'électrons ou vides : ce serait pourquoi l'effet photoconducteur augmenterait tandis que le rendement de luminescence diminuerait progressivement.

Cette représentation a de plus l'avantage de rendre compte de l'anomalie, observée par *N. A. Tolstoï* et *N. N. Tkatchouk* [21], de la variation avec la température du temps de relaxation de l'émission lumineuse, qui est de $2 \cdot 10^{-8}$ sec. à la température de l'azote liquide et croît à partir de -120°C pour atteindre vers zéro degré la valeur de $6 \cdot 10^{-7}$ sec. alors que c'est à une variation inverse accompagnant la diminution du rendement de luminescence, que l'on aurait dû s'attendre. Pour expliquer ce comportement dans le cadre de la théorie classique des bandes, c'est à dire en considérant les électrons de conductivité responsables de cette luminescence, *Tolstoï* et *Tkatchouk* envisagent que la vie moyenne d'un électron dans la bande de conductibilité soit analogue à celle, connue, de la mobilité des trous positifs. Cette hypothèse semble beaucoup plus fondée en ce qui concerne la mobilité des excitons, dans le schéma de la figure 1, que pour celle des électrons libres.

Luminescence infrarouge du sulfure de cadmium et de ses homologues

Comme il est dit ci-dessus, la seconde direction dans laquelle se développe actuellement l'étude des cristalloluminophores à émission infrarouge se rapporte au sulfure de cadmium et à ses homologues : sélénure de cadmium et sulfureux mixtes de cadmium et de mercure.

Le sulfure de cadmium pur, dont il sera donc maintenant question, est également un semi-conducteur typique, mais d'une catégorie autre que le protoxyde de cuivre. Comme dans le sulfure de zinc, auquel il s'apparente du reste beaucoup, les défauts de réseau sont produits, non par un excès stoechiométrique de l'un des constituants, comme dans Cu_2O , mais par des éléments étrangers, inclus dans le réseau à l'état de traces et par cela plus facilement détectables et dosables, par exemple par microdosage radiochimique [22].

Cette différence fondamentale entre les défauts de réseau de ces deux catégories de cristalloluminophores à émission infrarouge n'exclut cependant pas, a priori, la possibilité d'une certaine analogie dans le mécanisme de la luminescence, c'est à dire, pour préciser, dans l'éventualité d'un transfert excitonique de l'énergie, du réseau fondamental où elle est absorbée, jusqu'aux défauts de réseau (atomes d'impuretés) où elle est restituée en émission lumineuse. Les raies du spectre d'absorption dans le cristal de sulfure de cadmium à la température de l'hélium liquide, étudiées récemment par *E. F. Gross* et *M. A. Jakobson* [14] sont en effet une indication de la formation des excitons dans un tel cristal.

Dès 1923, *A. Guntz* [2] a montré que les solutions solides sulfure de zinc-sulfure de cadmium, activés soit au cuivre, soit à l'argent, présentent une bande d'émission photoluminescente qui se déplace progressivement vers les grandes longueurs d'onde, à mesure que la teneur en cadmium augmente. La faible

émission rouge sombre de certains échantillons de sulfure de cadmium pur activé amena cet auteur à estimer qu'une luminescence se manifestant dans la région infra-rouge du spectre était probable. En 1938, *S. Rotschild* [5] précisa un peu cette idée. Il disposait de toute une série de sulfures mixtes zinc-cadmium de compositions différentes, les uns activés à l'argent, les autres au cuivre. L'émission photoluminescente de chacun d'eux était analysée spectrographiquement, avec des temps de pose décroissants, jusqu'à ce qu'il obtienne seulement sur la plaque photographique une légère indication, que l'auteur appelait le «centre de gravité de la bande» et qui correspondait en gros, au point de plus fort noircissement. Malgré le choix, qui semble avoir été assez judicieux des plaques photographiques, cette technique restait assez approximative. Mais la généralisation de la représentation des propriétés luminescentes d'une

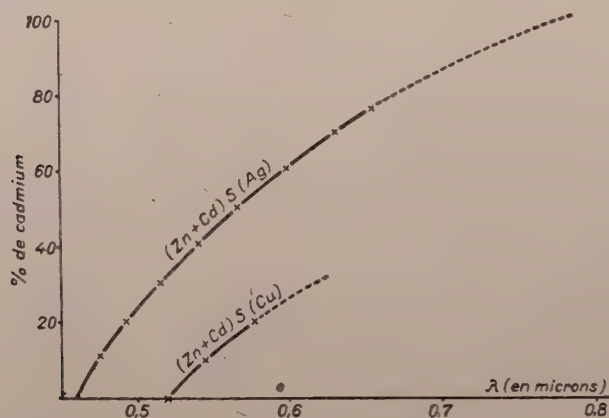


Fig. 2. «Centre de gravité de bande» de l'émission des sulfures mixtes zinc-cadmium

substance par la courbe de répartition énergétique spectrale n'est venue qu'un peu plus tard. Les produits activés à l'argent ont été étudiés jusqu'à 70% de cadmium. Par extrapolation des courbes de *S. Rotschild* (figure 2), il est apparent que, pour le sulfure de cadmium pur activé à l'argent, le maximum doit se trouver au voisinage de 0,80 micron. Recevant le spectre d'émission de ce produit sur une plaque sensible à l'infrarouge, cet auteur s'est borné à vérifier qu'il s'étend assez loin dans cette région.

Les produits examinés par *S. Rotschild* étaient préparés par la méthode classique d'action de l'hydrogène sur une solution aqueuse mixte de sels de zinc et de cadmium très purifiés; ils étaient probablement calcinés au dessus de 1000 degrés. Effectivement, obtenu dans ces conditions, le sulfure de cadmium pur, activé à l'argent, ne présente qu'une très faible émission rouge, à la limite du spectre visible. Par contre, en le préparant par calcination à basse température (optimum 600 degrés) du disulfure qui précipite par action des ions cadmium sur

es ions thiosulfurique en solution aqueuse très concentrée [23], j'ai observé par activation à l'argent une très belle et vive fluorescence rouge [24]. La figure 3 représente les courbes de répartition énergétique spectrale d'une série d'échantillons de sulfure de cadmium obtenu dans ces conditions, additionné de $5 \cdot 10^{-5}$ l'argent et calciné à diverses températures. Ces courbes sont les résultats d'une étude de photométrie photographique de l'émission : cette méthode, assez fastidieuse, ne m'a d'ailleurs pas donné des renseignements d'une très grande précision, principalement en ce qui concerne la région des plus grandes longueurs d'onde pour laquelle une étude plus récente [25] m'a montré que l'émission s'étend plus loin, jusqu'à vers 1 micron, et que la courbe y a une allure plus

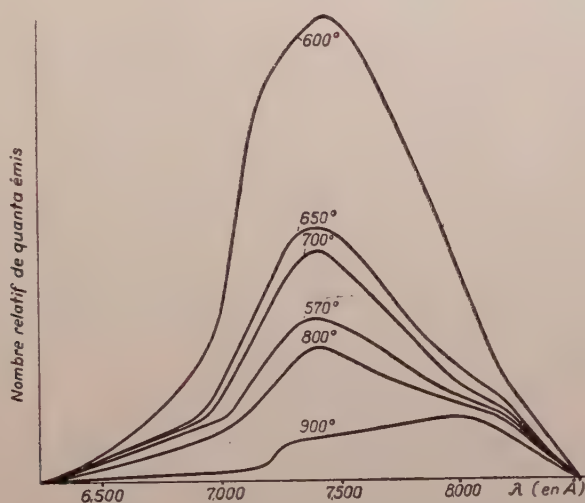


Fig. 3. Répartition énergétique spectrale d'échantillons de CdS(Ag)

gaussienne (voir figure 5). Cependant, le faisceau des courbes de la figure 3 met tout à fait en évidence l'influence de la température de calcination de l'échantillon et tout spécialement, l'influence néfaste d'une température trop élevée. Comme à l'échauffement, les cristaux restent hexagonaux et sont seulement plus gros et mieux formés, cette influence peut surprendre puisque l'émission doit être essentiellement attribuée à l'impureté argent. De récents travaux de diffusion du radioargent 110 dans le sulfure de cadmium, effectués par Mme. M. Bancie-Grillot (34) ont montré que, contrairement à ce à quoi on pouvait s'attendre, la quantité d'argent qui pénètre effectivement au sein du réseau cristallin ne subit pas de variations notables entre 600 et 1.000 degrés. La diminution de rendement de luminescence avec l'augmentation de la température de calcination doit donc être recherchée dans l'association de l'effet des atomes d'argent inclus avec celui d'autres défauts de réseau.

Malgré la très belle fluorescence rouge de ce sulfure de cadmium activé à l'argent, cette substance est déjà un cristalloluminophore à émission infrarouge. Le faisceau de courbe de la figure 3 le montre bien. Et le fait est encore plus apparent, par comparaison dans la figure 4 de la répartition énergétique

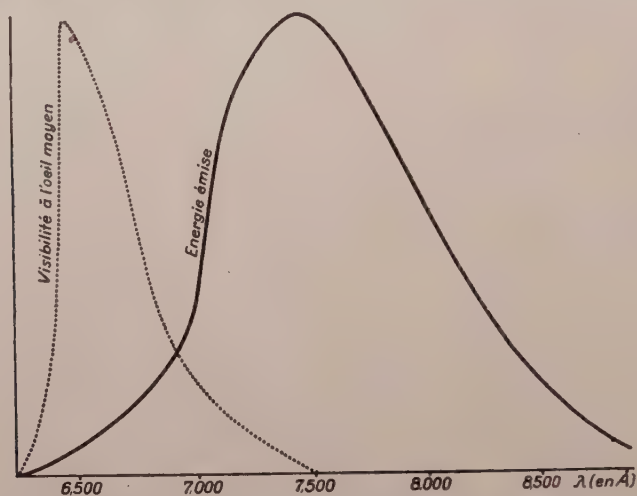


Fig. 4. Courbes comparées de la répartition énergétique spectrale d'un CdS(Ag) et de sa visibilité par l'œil moyen

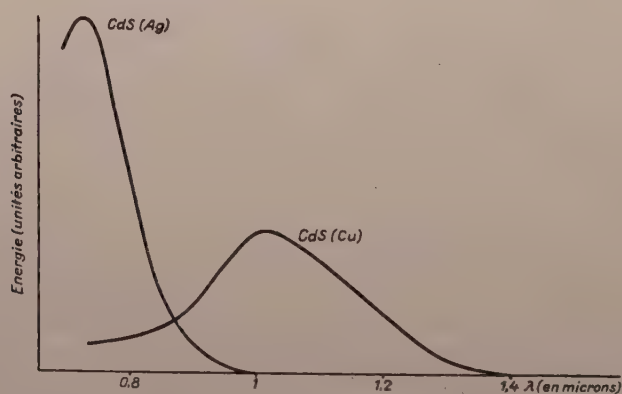


Fig. 5. Emission d'un CdS(Cu) comparée à un CdS(Ag)

spectrale du CdS(Ag) 600°, corrigée par rapport à la figure 3 en tenant compte des plus récentes mesures dans l'infrarouge [25] avec la courbe de visibilité spectrale de ce produit par l'œil moyen. L'émission dans le domaine infrarouge représente comme on le voit plus des trois quarts de l'énergie.

Le sulfure de cadmium pur, activé au cuivre, est également un très bon luminophore à émission infrarouge. Des traces de l'ordre de 10^{-5} de cuivre

colorent en brun les microcristaux, ce qui correspond à une queue d'absorption, donc à un phénomène électronique.* En l'excitant en lumière de *Wood*, on peut observer, à l'aide d'une cellule au sulfure de plomb, une intense émission infrarouge. La répartition énergétique de cette émission, mesurée à l'aide d'un spectrographe spécialement aménagé montre qu'elle se compose d'une bande qui s'étend de 0,8 micron à 1,40 micron, avec maximum à 1,02 micron. En comparant, dans la figure 5, les surfaces comprises entre l'axe des abscisses et chacune des courbes : l'une correspondant à ce CdS(Cu) et l'autre au meilleur CdS(Ag), surfaces qui donnent une mesure de l'énergie globale émise, on voit que les rendements quantiques de ces deux luminophores sont du même ordre de grandeur.

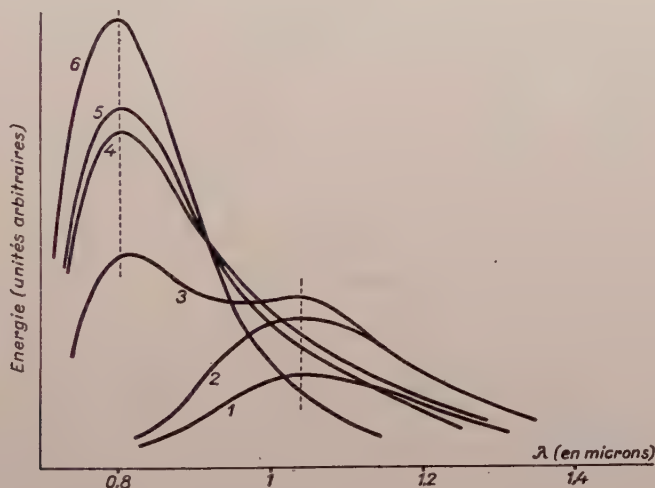


Fig. 6. Influence de la concentration du cuivre luminogène sur l'émission de CdS(Cu)
 1 : $5 \cdot 10^{-6}$ Cu ; 2 : 10^{-5} Cu ; 3 : $2,5 \cdot 10^{-5}$ Cu ; 4 : $5 \cdot 10^{-5}$ Cu ; 5 : $7,5 \cdot 10^{-5}$ Cu ;
 6 : 10^{-4} Cu

Du côté des plus courtes longueurs d'onde, cette courbe de répartition énergétique spectrale du CdS(Cu) s'éloigne un peu d'une répartition de *Gauss* : un maximum secondaire, vers 0,85 micron peut être envisagé. Celui-ci a pu être confirmé au cours de recherches ultérieures, en activant une série d'échantillons de sulfure de cadmium pur avec des quantités progressivement croissantes de cuivre [24]. Dans nos conditions opératoires, le maximum à 1,02 micron ne se retrouvait que pour les teneurs de cuivre relativement faibles (courbes 1 et 2 de la figure 6). Par contre, pour des teneurs de $5 \cdot 10^{-5}$ et plus, l'émission a lieu principalement dans le proche infrarouge, le maximum étant situé à

* On a pensé, à une certaine période [2] que la greenockite admettait deux variétés allotropiques, toutes deux hexagonales, mais l'une jaune et l'autre rouge. L'influence d'infimes additions d'impuretés montre qu'en fait un grand nombre de teintes sont possibles.

0,82 micron. La première bande n'est alors plus que pressentie par la forme non gaussienne de la courbe, du côté des grandes longueurs d'onde (courbes 4 et 5 de la figure 6). Enfin, les deux maxima apparaissent simultanément, d'une façon très nette et avec des intensités comparables, pour des teneurs moyennes de cuivre (courbe 3 de la figure 6).

La plupart des luminophores sont des substances, soit plus ou moins mal définies chimiquement (luminophores aux sulfures alcalinoterreux par exemple), soit tout au moins assez difficilement directement comparables entre elles. Font naturellement exception toute la série des halogénures alcalins, dont l'étude comparée a apporté beaucoup de précisions à la connaissance des cristaux à liaisons ioniques. L'intérêt principal d'une étude approfondie du sulfure de cadmium réside dans le fait de sa très étroite analogie chimique et cristallogra-

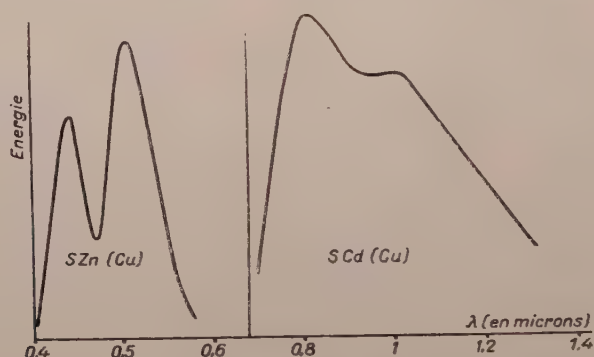


Fig. 7. Courbes comparées d'un CdS(Cu) et d'un ZnS(Cu) où les deux sortes de centres luminogènes cuivre sont très apparentes.

phique avec le sulfure de zinc, sous forme wurtzite, les liaisons entre atomes n'étant pas ici purement ioniques.

Cette analogie se répercute en effet dans le domaine de la luminescence, puisque, notamment, le cuivre constitue dans le sulfure de cadmium comme dans le sulfure de zinc deux sortes de centres luminogènes, pouvant coexister dans le cristal. Dans ce dernier en effet, les deux sortes de centres cuivre, l'un à émission verte avec persistance, l'autre à émission bleue sans persistance notable, sont bien connus depuis longtemps. La comparaison de la courbe de la figure 6 avec celle de répartition énergétique déterminée par Madan Grillo [27] sur un sulfure de zinc post-activé à basse température, et où les deux sortes de centres luminogènes cuivre existent en proportion du même ordre, conduisant à des maxima bien distincts, est à ce propos très démonstrative (voir figure 7).

Dans ZnS(Cu), S. Rotschild [28] a montré que l'accroissement de la concentration du luminogène favorise la formation des centres d'émission de pl

courte longueur d'onde (bleue), ce qui a été confirmé par divers auteurs. Plusieurs représentations en ont été déduites. Sans contester cette évidence expérimentale, nous avons été conduits, *Mme. Grillot* et moi-même, à la suite de nos expériences [29] à considérer que l'effet observé de la concentration n'est pas la cause première du phénomène, mais le résultat de la fixation, en proportion plus ou moins grande, d'atomes d'oxygène au voisinage des atomes de luminogène [30]. En considérant le centre à émission bleue comme formé par un atome de cuivre qui s'est substitué à un atome de zinc du réseau et le centre à émission vert comme produit par la substitution d'un atome de soufre voisin de cet atome de cuivre par un atome d'oxygène, la plupart des phénomènes décrits à propos de ces deux sortes de centres, pour des luminophores dont on donne avec quelque détail le mode de préparation semblent pouvoir trouver une explication simple [31]. En ce qui concerne le sulfure de cadmium, il ne nous semble pas encore certain qu'un effet analogue en soit cause. Ce n'est cependant probablement pas non plus un effet direct de la concentration. Les valeurs consignées dans la figure 6 ne sont données qu'à titre de première indication car il nous est arrivé que, dans des échantillons de même teneur en cuivre, calcinés dans les mêmes conditions apparentes et à la même température, l'importance relative des deux sortes de centres soit assez différente.

L'allure générale de la répartition énergétique spectrale de l'émission du luminophore $\text{CdS}(\text{Cu})$ à maximum pour 1,02 micron a été confirmée depuis par *G. F. J. Garlick* et *M. J. Dumbleton* [8], à $+17^\circ \text{C}$ et à -183°C . Bien qu'il ne le fassent pas remarquer, l'existence des deux sortes de centres cuivre apparaît bien sur leurs courbes, surtout sur celle à basse température (les transferts d'énergie d'un centre à l'autre étant alors moins importants). Dans la même publication, ils donnent également les courbes d'émission du sélénure de cadmium activé au cuivre ainsi que des solutions solides sulfure de cadmium-sulfure de mercure, également activés au cuivre, de compositions variables allant jusqu'à $\text{SHg}(\text{Cu})$ dont le maximum est aux environs de 2,1 micron. Dans toutes leurs courbes, on retrouve une légère indication d'un maximum secondaire de plus courte longueur d'onde ; l'existence de deux sortes de centres luminogènes cuivre apparaît donc être un phénomène qui s'observe dans toute cette série de luminophores analogues et qui laisse supposer une constitution similaire.

Examinons la disposition des niveaux énergétiques des centres luminogènes connus argent et cuivre, dans le sulfure de cadmium et dans le sulfure de zinc, dans sa forme wurtzite. L'écart entre bande de valence et bande de conductibilité est fourni par la limite d'absorption fondamentale de chaque réseau : il est de 3,70 eV pour ZnS (limite d'absorption : 3.350 angstroms) et de 2,43 eV pour CdS (limite d'absorption : 5.100 angstroms). D'autre part, selon la méthode classique, la longueur d'onde du maximum d'émission d'un luminophore monoactivé permet de calculer l'écart énergétique entre la bande de conductibilité et le niveau discret caractéristique du centre luminogène. Ces

valeurs pour les différents centres : argent, cuivre n° 1 (émission de plus grande longueur d'onde) et cuivre n° 2 (émission de plus courte longueur d'onde) dans le sulfure de zinc et le sulfure de cadmium, sont consignées dans la figure 8. A première vue, la comparaison de ces écarts énergétiques ne présente rien de bien particulier. Par contre, si on en déduit l'écart énergétique entre une sorte donnée de centre et la bande de valence, il apparaît clairement que, dans les trois cas, sa valeur est à peu près conservée lorsqu'on passe du sulfure

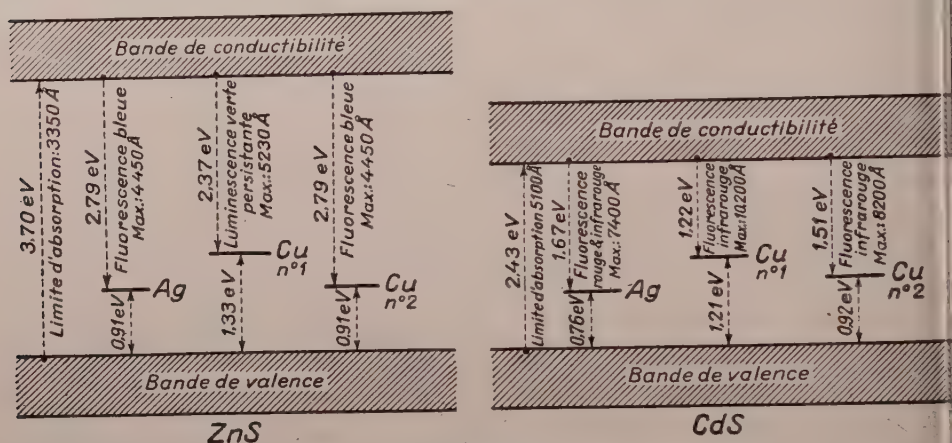


Fig. 8. Schéma de la position des niveaux énergétiques des divers centres luminogènes dans ZnS et CdS

de zinc au sulfure de cadmium : pour Ag : 0,91 eV dans ZnS et 0,76 eV dans CdS ; pour Cu n°1 : 1,33 eV dans ZnS et 1,21 eV dans CdS ; pour Cu n° 2 : 0,91 eV dans ZnS et 0,92 eV dans CdS.

Ce fait ne nous semble pas fortuit. Il nous paraît indiquer que l'atome luminogène (argent ou cuivre) se trouve fortement lié aux atomes de soufre voisins (dont les électrons d'ionisation définissent la bande de valence) alors qu'il serait peu lié à l'atome métallique constituant du réseau (zinc ou cadmium). Considérons par exemple un centre cuivre n° 2 qui, dans la théorie à laquelle il est fait ci-dessus allusion [31], est considéré, dans le sulfure de zinc, comme formé par l'insertion d'un atome de cuivre simplement substitué à un atome de zinc du réseau. Cela rejoint l'interprétation proposée plus tard par F. Williams [32] envisageant que dans ZnS(Cu) le cuivre soit au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets seraient occupés par des atomes de soufre, ce qui revient à dire la même chose étant donnée la structure hexagonale de la wurtzite (figure 9a). Dans cette représentation, la liaison cuivre — soufre doit alors être prépondérante, par rapport à la liaison du cuivre avec les atomes de zinc du réseau, plus éloignés et masqués derrière un écran d'atomes de soufre. Par contre, si l'atome de cuivre était en position interstitielle, le centre

tétraèdre serait occupé par un atome de zinc (figure 9b) proche de l'atome de cuivre et qui devrait donc exercer une grande influence sur son énergie. Le fait que l'écart énergétique entre la bande de valence et le niveau du centre ne soit pas beaucoup modifié lorsqu'on passe du sulfure de zinc au sulfure de cadmium paraît bien en faveur de la première représentation, avec l'atome activateur substitutionnel. C'est l'argument par lequel, dans un récent ouvrage [33] *M. et D. Curie* font remarquer que notre résultat permet de rejeter définitivement, au moins dans ce cas, la théorie de l'atome luminogène en position interstitielle.

Si, pour une sorte donnée de centres luminogènes, les valeurs trouvées de l'écart entre niveau du centre et bande de valence sont voisines, elles ne

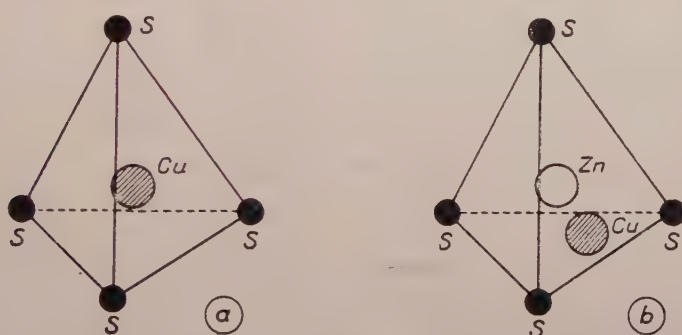


Fig. 9. a — atome de Cu substitutionnel dans ZnS ; b — atome de Cu interstitiel dans ZnS

ont cependant pas identiques. La cause de ces différences, nettement supérieures aux erreurs expérimentales possibles, peut être due à divers facteurs. Par exemple, les quatre suivants :

1° : Il y a une certaine imprécision sur la position de la bande de conductibilité et la découverte expérimentale de l'exciton remet même en question le calcul de la largeur de la bande interdite. Pour le sulfure de cadmium, la limite d'absorption n'est pas nette et *E. F. Gross* [14], comme il est déjà dit plus haut, y a observé des raies fines d'exciton. Il peut en être de même ultérieurement dans le sulfure de zinc de sorte qu'on soit amené à relever de quelques centièmes d'électron-volt, c'est à dire jusqu'à la limite d'une série convergente excitonique, le niveau inférieur de la bande de conductibilité. Ce relèvement, lié à une propriété du réseau fondamental, ne serait pas nécessairement le même pour les deux luminophores.

2° : On fait maintenant aussi appel pour expliquer l'émission lumineuse à la formation préalable d'un centre excité par fixation du photoélectron sur des orbitales lointaines du centre luminogène. Les niveaux correspondant à ces centres activés, qui sont peut être des niveaux du genre exciton, sont à quelques centièmes d'électrons-volts au dessous de la bande de conducti-

bilité, distance qui n'est pas nécessairement la même pour les diverses sortes de centres, dans le sulfure de zinc ou dans le sulfure de cadmium.

3° : La plus grande différence constatée semble être pour le luminogène argent. Mais on peut se demander si l'on a bien pris deux centres argent de même nature. De récentes mesures, dont le détail sera publié prochainement, sur le CdS(Ag) calciné à 900 ou 1000 degrés montrent, non seulement que leur luminescence est beaucoup plus faible, mais que le maximum d'émission est déplacé à 7800 angstroms, ce qui correspond à une nouvelle sorte de centre luminogène argent. L'écart énergétique entre le niveau de ce centre et la bande de valence reviendrait alors à 0,84 eV ce qui réduit déjà notablement la différence [35].

4° : Il y a enfin à considérer l'influence du champ intracristallin du réseau sur les niveaux électroniques des activateurs. On sait que la nature des liaisons existant entre les atomes du réseau de base, soit entre eux soit avec l'activateur joue un rôle certain. Malgré la grande analogie du sulfure de cadmium et du sulfure de zinc, il faut bien s'attendre à ce que de faibles écarts marquent aussi l'influence de la nature du milieu de base.

BIBLIOGRAPHIE

1. W. E. Pauli, *Ann. d. Phys.*, **34**, 750, 1911.
2. A. Guntz, *Annales de Chimie*, **5**, 363, 1926.
3. J. T. Randall, *J. Roy. Soc.*, **85**, 353, 1937.
4. K. Kamm, *Ann. d. Phys.*, **30**, 338 et 352, 1937.
5. S. Rotschild, *Zs. f. Phys.*, **108**, 24, 1938.
6. V. E. Lachkarev et K. M. Kossonogova, *Dokladi Ac. Sc. U. R. S. S.*, **54**, 125, 1946.
7. Iou. I. Karkhanine et V. E. Lachkarev, *Dokladi Ac. Sc. U. R. S. S.*, **97**, 1007, 1954.
8. G. F. J. Garlick et M. J. Dumbleton, *Proc. Phys. Soc. B*, **67**, 442, 1954.
9. E. F. Gross et N. A. Karriev, *Dokladi Ac. Sc. U. R. S. S.*, **84**, 261, 1952 et **86**, 471, 1954.
10. Hayashi et Katsuki, *J. Phys. Soc. Japan*, **7**, 599, 1952.
11. S. Nikitine, *J. de Phys. et le Radium*, **15**, 18, 1954.
12. E. F. Gross et B. P. Zakhartchenia, *Dokladi Ac. Sc. U. R. S. S.*, **90**, 745, 1953.
13. S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *Comptes Rendus Ac. Sc. France*, **238**, 67, 1954 et **240**, 505, 1955.
14. E. F. Gross et M. A. Jacobson, *Journ. Tekhnicheskoi Fiziki U. R. S. S.*, **25**, 364, 1955.
15. S. Nikitine, Mme L. Couture, M. Sieskind et G. Perny, *Comptes Rendus*, **238**, 1786, 1954 et **240**, 64, 1955.
16. E. F. Gross, B. P. Zakhartchenia et N. M. Reinov, *Dokladi Ac. Sc. U. R. S. S.*, **92**, 265, 1954.
17. E. F. Gross, B. P. Zakhartchenia et N. M. Reinov, *Dokladi Ac. Sc. U. R. S. S.*, **97**, 57 et **99**, 231, 1954.
18. V. E. Lachkarev et K. M. Kossonogova, *J. exp. théor. Fiziki U. R. S. S.*, **18**, 962, 1948.
19. V. P. Jouze et S. M. Rivkin, *Dokladi Ac. Sc. U. R. S. S.*, **77**, 241, 1951.
20. E. Grillot, Conférence à la Société de Chimie Physique, 12 janvier 1955. Résumé au Journal de Chimie Physique, **52**, 358, 1955.
21. N. A. Tolstoi et N. N. Tkatchouk, *Dokladi Ac. Sc. U. R. S. S.*, **95**, 65, 1954.
22. E. Grillot et Mme M. Bancie-Grillot, *British Journ. of applied Phys.*, sup. n°4, **6**, 95, 1954.
23. E. Grillot, *Comptes Rendus*, **230**, 543, 1950 ; *Bul. Soc. Chim. France*, **19**, 39, 1951.
24. E. Grillot, *Comptes Rendus*, **230**, 1159 et 1280, 1950 ; *Journal de Chimie Physique*, **115**, 1951.
25. E. Grillot et P. Guintini, *Comptes Rendus*, **236**, 802, 1953.
26. E. Grillot et P. Guintini, *Comptes Rendus*, **239**, 418, 1954.
27. Mme M. Bancie-Grillot, *Comptes Rendus*, **238**, 1216, 1954.

8. S. Rotschild, Trans. Faraday Soc., **42**, 635, 1946.
9. E. Grillot et Mme. M. Bancie-Grillot, Comptes Rendus, **231**, 966, 1950.
10. E. Grillot et Mme. M. Bancie-Grillot, Journal of electrochem. Soc., **100**, 49 C, 1952.
1. E. Grillot, Journal de Chimie Physique, **50**, 138 et 513, 1953; Journal of electrochem. Soc., **100**, 96 C, 1953.
2. F. E. Williams, British Journ. of applied Phys., **6**, sup. n° 4, 100, 1955.
3. M. Curie et D. Curie, Questions actuelles en luminescence cristalline, Cahiers de Physique, p. 23, Mars 1955.
4. Mme M. Bancie-Grillot, Comptes Rendus, **242**, n° 8, 1956.
5. E. Grillot, Comptes Rendus, **242**, n° 7, 1956.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА С ИНФРАКРАСНЫМ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Е. ГРИЙО

Резюме

Неорганические кристаллы дающие люминесценцию в инфракрасной области спектра стали предметом исследования действительно только несколько лет тому назад. В настоящее время, по этому поводу, производятся исследования в двух главных направлениях.

С одной стороны, Лашкаревым и его сотрудниками еще в 1946 году была обнаружена инфракрасная люминесценция закиси меди, и недавно установлены некоторые ее свойства. Гросс и его сотрудники в 1951 году (на том же Cu_2O) показали на опыте существование экситона, водородоподобную систему состоящую из электрона движущегося вокруг положительной дырки. В настоящей работе автор предлагает схему, которая оказывает экситонический механизм люминесцентного свечения и фотопроводимости Cu_2O , и объясняет аномальность времени релаксации.

С другой стороны, автор этой работы изучает красное и инфракрасное излучение сульфида кадмия активированного серебром, и инфракрасное излучение сульфида кадмия, активированного медью. Меняя концентрацию меди в $\text{SCd}(\text{Cu})$ он обнаружил существование двух видов центров свечения. Повидимому такие же результаты дают eCd и $\text{S}[\text{Cd}-\text{Hg}]$, активированные медью, о чем можно судить по кривым Гарлика и Гумблетона.

Сравнение этих трех сортов соответствующих центров свечения (серебра и меди) сульфиде цинка и в сульфиде кадмия показывает нам, что энергетическая разность между полосой валентности и уровнем данного центра характеризует природу этого центра. Этот результат нам разрешает окончательно отбросить в этом случае теорию еждурешеточного люминогенного атома.



DIE RELATIVISTISCHE BEWEGUNG DES MASSENKUPKTES BEI EINER ALLGEMEINEN KRAFTANNAHME

Von
G. SZAMOSI

INSTITUT FÜR PHYSIK DER ROLAND-ÉÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von K. F. Novobátzky. — Eingegangen: 13. VIII. 1955)

Die vorliegende Arbeit erörtert die kinematischen Eigenschaften der relativistischen Bewegung unter Annahme einer allgemeinen Kraft. Hierbei wird die Viererarbeit der wirkenden Kraft als von Null verschieden betrachtet. Nach einer ausführlichen Besprechung der in einem konservativen Feld stattfindenden Bewegung wird der Nachweis erbracht, dass im äusseren Anziehungsfeld unter ziemlich allgemeinen Bedingungen aus relativistischen Gründen stets eine Abstossung auftritt. Schliesslich wird ein Reziprozitätssatz für die kinematischen Eigenschaften abgeleitet.

Im nachstehenden soll der räumlich-zeitliche Verlauf der relativistischen Bewegung eines Massenpunktes unter Annahme einer allgemeinen Kraft untersucht werden. Die hierbei angestellten Überlegungen sollen bei den angegebenen Bedingungen von ganz allgemeiner und zugleich auch von ganz elementarer Natur sein.

Die Zusammenfassung der im folgenden beschriebenen elementaren Tatsachen lässt sich damit begründen, dass der räumlich-zeitliche Verlauf der relativistischen Bewegung bis in die allerletzte Zeit nur an Hand der im elektromagnetischen Feld bewegten elektrischen Punktladung untersucht wurde. Die Ergebnisse, zu denen man hierbei gelangen kann, sind aber keineswegs allgemein, weil die Viererarbeit der wirkenden Kraft im erwähnten Fall Null beträgt, woraus folgt, dass die Ruhmasse konstant ist. Aus dem konstanten Charakter der Ruhmasse ergibt sich dann, dass z. B. die Geschwindigkeit des bewegten Massenpunktes niemals die Lichtgeschwindigkeit erreichen kann, dass die wirkende Kraft immer in einer einzigen Richtung beschleunigt, dass sich die Bewegungsgleichungen auch hinsichtlich ihrer Form stets wesentlich von den Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik unterscheiden usw. Alle diese Folgen werden an zahlreichen Stellen, in Monographien ebenso wie in flüchtigen Beschreibungen, gewöhnlich als allgemein charakteristische Eigenschaften der relativistischen Mechanik erwähnt. Dies ist aber, wie gezeigt werden soll, keineswegs der Fall, und die erwähnten Erscheinungen sind eher ausnahmsweise auftretende als allgemeine Eigenschaften der relativistischen Bewegung.

Erst in der letzten Zeit wurde der räumlich-zeitliche Verlauf der relativistischen Bewegung für jene Fälle untersucht, wo die Viererarbeit von Null

verschieden ist [1]. Diese Ergebnisse, die eingehende räumlich-zeitliche Untersuchung der Bewegung eines in einem äusseren skalaren Kraftfeld bewegten Punktteilchens, sollen jetzt auf ein beliebiges Kraftfeld ausgedehnt werden. Diese Verallgemeinerung hat einen bestimmten physikalischen Sinn, da ja die folgenden Darlegungen für praktisch wichtige Probleme Gültigkeit besitzen, wie z. B. für die Bewegung des magnetischen Dipols [2], für die relativistische Hydrodynamik [2] oder — wie gezeigt werden soll — für einige klassische Eigenschaften der sich im Feld der Kernkräfte bewegenden Nukleonen.

I

Den Ausgangspunkt für die nachstehenden Darlegungen bilden die Bewegungsgleichungen der relativistischen Mechanik, deren invariante Form

$$\frac{dp_\nu}{d\tau} = K_\nu \quad (\nu = 1, 2, 3, 4), \quad (1a)$$

lautet, wo $p_\nu = M_0 \frac{dx_\nu}{d\tau}$ den relativistischen Impuls und K_ν die Minkowskische Kraft bedeuten. Es werden die Symbole $x_1, x_2, x_3, x_4 = ict$ benutzt; M_0 bezeichnet die Ruhmasse, τ die Eigenzeit. Völlig gleichwertig der invarianten Gleichung (1a) ist die nicht invariante Gleichung

$$\frac{dp_\nu}{dt} = F_\nu, \quad (1b)$$

wo t die Koordinatenzeit und $F_\nu = (\sqrt{1 - \beta^2} K_\nu)$ die Newtonsche Kraft sind. Neben den Bewegungsgleichungen besteht die kinematische Nebenbedingung $dx_\nu dx_\nu = -c^2 (d\tau)^2$, ferner die aus der Eigenschaft des Vierervektors p_ν folgende Identität $p_4 = \frac{i}{c} E$, wo E die Energie ist.

Im folgenden sei angenommen, dass die Viererarbeit im untersuchten Feld von Null verschieden ist. In diesem Falle ist es wohlbekannt, dass auch die Ruhmasse nicht konstant ist, sondern dass

$$M_0 = m_0 + \frac{Q}{c^2} \quad (2)$$

gilt, wo (siehe z. B. [3])

$$Q(\tau) = - \int^{P(\tau)} K_\nu dx_\nu, \quad (3)$$

Die die Ruhmasse verändernde Grösse Q kann jetzt von beliebigen Variablen abhängen, wobei auch nicht ausgeschlossen werden soll, dass zwischen diesen Variablen Zusammenhänge bestehen. Es ist ferner einleuchtend, dass Q nicht nur von den momentanen Daten des bewegten Teilchens abhängen wird, dass es also nicht unbedingt eine *Zustandsfunktion* ist. Aus diesem Grunde ist weder die Gl. (4) noch die Gl. (9) ein wirkliches Energieintegral. Aus dem Vergleich der Gln. (2) und (1) geht sofort hervor, dass die Energie im Falle einer beliebigen Kraft durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$E = \frac{m_0 c^2 + Q}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{M_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} = M c^2. \quad (4)$$

Diese Form der Energie ist *ganz allgemein* und hängt nicht davon ab, ob die untersuchte Frage als Ein- oder Mehrteilchenproblem betrachtet wird, da ja für K_v noch keinerlei Bedingung aufgestellt wurde.

Der anschauliche Sinn der die Ruhmasse verändernden Grösse Q ergibt sich übrigens aus der Gl. (3) wie folgt:

$$Q = - \int \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \frac{d}{dt} (A - E) dt, \quad (3a)$$

wo A die Dreierarbeit der Newtonschen Kräfte bezeichnet. Das Verschwinden der Viererarbeit bedeutet ja eben, dass $\frac{dE}{dt} = \frac{dA}{dt}$ ist, im allgemeinen ist es aber gerade die Differenz dieser beiden Grössen, die im wesentlichen die Massenveränderung hervorruft.

Es sei nun die Bewegung ausführlich für den physikalisch interessanten Fall besprochen, wo $K_4 = 0$ ist, also für den Fall der Gültigkeit des Energieprinzips.

In diesem Fall wird man sofort einen einfachen Zusammenhang zwischen der massenvermehrnden Grösse Q und der Dreierarbeit der Newtonschen Kräfte finden. Aus der Gl. (3a) erhält man bei Heranziehung der Gl. (4)

$$A = - \frac{m_0 c^2}{E} \left(Q + \frac{1}{2m_0 c^2} Q^2 \right). \quad (5)$$

Es ist ersichtlich, dass wenn Q stets grösser als Null ist, A eine monotone Funktion von Q sein wird. Im Falle $Q < 0$ hat A ein Maximum im Punkte $Q = -m_0 c^2$ ($A_{\max} = + \frac{(m_0 c^2)^2}{E}$), vorausgesetzt, dass Q diesen Wert im gegebenen äusseren Feld annehmen kann.

II

Im vorliegenden Fall nehmen unsere Bewegungsgleichungen unter Berücksichtigung der Gl. (4) folgende Form an:

$$M \frac{dv_i}{dt} = F_i, \quad \left(v_i = \frac{dx_i}{dt} \right), \quad (i = 1, 2, 3), \quad (6)$$

wo M konstant ist, so dass die Bewegungsgleichung eine völlig klassische Form aufweist. Auf eine solche Form kann z. B. die Bewegungsgleichung der im elektromagnetischen Feld bewegten Punktladung niemals gebracht werden.

In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass man im Falle von $F = \text{const}$ (diese Kraftannahme liefert im Falle der im elektromagnetischen Feld bewegten Punktladung die bekannte Hyperbelbewegung) auf Grund von Gl. (6) eine grössere Geschwindigkeit als die des Lichtes erhält. (Ein quantenmechanisch interessantes Beispiel, das zu einem ähnlichen Ergebnis führt, wurde bereits früher von Marx [2] diskutiert.)

Wegen der Bedingung $E = \text{const}$ besteht mit Rücksicht auf die Gl. (4) zwischen den Newtonschen und den Minkowskischen Kräften die Identität

$$F_i = \frac{M_0}{M} K_i. \text{ Aus der Form der die genaue Bewegungsgleichung darstellenden}$$

Gl. (6) können die folgenden Schlüsse gezogen werden. Wenn sich die Minkowskische Kraft im gegebenen Raum monoton verändert, dann

1. verändert sich F_i ebenfalls monoton, wenn M_0 nicht sein Vorzeichen wechselt (d. h. wenn überall $Q > -m_0 c^2$);

2. wechselt F_i sein Vorzeichen, wenn $Q < -m_0 c^2$ sein kann.

Anschaulich gesprochen wird man also sagen können, dass z. B. der Vorzeichenwechsel der Newtonschen Kraft in einem beliebig singulären anziehenden Kraftfeld immer eintritt, während dieser Vorzeichenwechsel der Kraft in einem ähnlichen Abstossungsfeld nicht stattfindet.* Wenn sich K nicht monoton verändert, dann ist die Lage wieder eine andere. In der Nord

strömschen Gravitationstheorie [4] ist z. B. $K_i = M_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x_i}$. In diesem Fall wechselt die Newtonsche Kraft offenbar nicht ihr Vorzeichen.

Die kinematischen Eigenschaften der Bewegung im gewählten Koordinatensystem sind praktisch alle aus der Gl. (4) abzulesen. Im Punkt $Q = -m_0 c^2$ erreicht die Geschwindigkeit des Teilchens die Lichtgeschwindigkeit

* Im nachstehenden soll noch gezeigt werden, dass sich Q in einem Feld vom »Kernkräftetyp« wahrscheinlich von Null unterscheidet. Dies ist insofern von Bedeutung, als es vom Gesichtspunkt einer eingehenden Erläuterung des Verlaufes z. B. der Kernreaktionen sehr wichtig ist zu wissen, ob der Absolutwert des Potentials in zusammengesetzten Atomkernen die Ruhenergie der Nukleonen übertrifft oder nicht.

und im Punkte $Q = -2m_0c^2$ die Anfangsgeschwindigkeit, die durch die Gleichung

$$\beta_0 = \left[1 - \frac{(m_0 c^2 + Q_{(t=0)})^2}{E^2} \right]^{1/2} \quad (7)$$

bestimmt wird. Es ist auch leicht den Punkt anzugeben, wo die Geschwindigkeit des Teilchens Null beträgt und von wo an es jede Phase seiner Bewegung nach rückwärts wiederholt.

Die letzte Behauptung wird genau durch den folgenden Reziprozitätssatz zum Ausdruck gebracht, der stets bei abnehmendem Q gilt, wenn die Bedingung $Q < -m_0c^2$ irgendwo erfüllt wird. Nimmt man an, dass P_1 und P_2 zwei Punkte des Raumes sind, die durch den Zusammenhang

$$Q(P_1) + Q(P_2) = -2m_0c^2 \quad (8)$$

miteinander verbunden werden, so stimmen in P_1 und P_2 alle charakteristischen kinematischen Angaben der Bewegung miteinander überein. Die Richtigkeit dieses Satzes lässt sich auf Grund der obigen Ausführungen leicht bestätigen. Bringt man die Geschwindigkeit aus Gl. (4) auf eine der Gl. (7) entsprechende Form, so sieht man sofort, dass in den beiden durch die Gl. (8) miteinander verknüpften Punkten die Absolutwerte der Geschwindigkeiten miteinander übereinstimmen. Für den Absolutwert der Beschleunigung ergibt sich dasselbe aus der Gl. (6), während sich dies für die von den Newtonschen Kräften geleistete Arbeit ohne weiteres aus der Übereinstimmung der Geschwindigkeiten und aus der Gl. (6) nachweisen lässt.

Mit Hilfe des Reziprozitätssatzes steht der charakteristische Verlauf der behandelten Bewegungsarten anschaulich vor uns. Das Teilchen beschleunigt sich infolge der Wirkung der Anziehungskraft allmählich bis zur Lichtgeschwindigkeit, um sich dann wieder bis zur Anfangsgeschwindigkeit zu verlangsamen. Inzwischen beträgt die gesamte Arbeit der Newtonschen Kräfte Null. Ebenfalls Null ist naturgemäss auch die Arbeit zwischen den die Bedingung der Gl. (8) befriedigenden, sonst aber beliebigen Punkten P_1 und P_2 . Die vollständige Bewegung kann also in zwei Teile zerlegt werden, die gleichsam Spiegelbilder voneinander sind.

Es mutet jedenfalls überraschend an, dass diese ziemlich allgemeinen und einfachen Eigenschaften der relativistischen Bewegung bisher noch nicht ausführlicher untersucht wurden.

Die Erörterung der zwischen den dynamischen Grössen bestehenden Zusammenhänge lässt sich noch durch folgende Bemerkung ergänzen. Aus der Gl. (6) folgt, dass in einem konservativen Feld

$$\frac{1}{2} Mv^2 - A = W = \text{const.} \quad (9)$$

wo W eine Energiekonstante von völlig klassischer Natur ist. E und W sind natürlich voneinander nicht unabhängig. Es ist leicht einzusehen, dass zwischen E und W die Beziehung

$$E = W \left\{ 1 + \left[1 + \left(\frac{m_0 c^2}{W} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}$$

besteht. Wenn speziell $W = 0$, dann $E = m_0 c^2$.

III

Im folgenden seien einige Bemerkungen zur quantentheoretischen Formulierung dieses Kapitels der relativistischen Mechanik gemacht. Da von der Bedingung (4) nunmehr abgesehen wird, sind die nachstehenden Ausführungen ganz allgemein gültig. Die Viererimpulse befriedigen die Gleichung

$$p_\nu p_\nu = - \left(m_0 + \frac{Q}{c^2} \right)^2 c^2,$$

von wo man nach formellem Wurzelziehen zur Diracschen Gleichung

$$\left[\gamma_\nu p_\nu - i \left(m_0 + \frac{Q}{c^2} \right) c \right] \Psi = 0$$

gelangt. In dieser bedeuten die γ_ν die Diracschen Matrizen. Hieraus ist unmittelbar ersichtlich, dass jene Felder, die bisher als Möglichkeiten von Kernkraftfeldern theoretisch in Frage kamen, mit Ausnahme des Vektormesononfeldes (die Viererarbeit ist dort Null) einfache quantentheoretische Verallgemeinerungen der im vorstehenden untersuchten klassischen Bewegung sind. Die Ausdrücke für Q lassen sich in den einzelnen Feldern leicht angeben, wenn man sich der Einfachheit halber auf kugelsymmetrische und statische Fälle beschränkt. $Q = -g^2 \frac{e^{-\mu r}}{r}$ im skalaren Feld mit Skalkoppelung, $Q =$

$Q = -g^2 \varrho_2^1 \varrho_2^2 \frac{e^{-\mu r}}{r}$ im pseudoskalaren Feld mit einer Pseudoskalkoppelung,

$Q = -g^2 \varrho_2^1 \varrho_2^2 \gamma_\mu^1 \gamma_\nu^2 \frac{\partial^2}{\partial x_\mu \partial x_\nu} \frac{e^{-\mu r}}{r}$ in demselben Feld mit Vektorkoppelung

usw. (Die Bezeichnungen sind überall die üblichen.)

Die massenvermehrende Grösse Q gelangt also nicht nur aus Invarianzgründen neben die Ruhmasse m_0 , sondern deshalb, weil sich die wirkliche Masse der Nukleonen im Feld der Kernkräfte ändert. Dies ist eine *klassische* Folge der

Relativitätstheorie, so dass dies z. B., auch bei der kinetischen Energie der Nukleonen berücksichtigt werden muss.

Die Minkowskische Arbeit Q spielt also in der Quantenmechanik eine ähnliche Rolle wie das Potential. Aus der Gl. (9) erhält man z. B. leicht den Ausdruck

$$\frac{d \langle p_i \rangle}{dt} = - \left\langle \gamma_4 \frac{\partial Q}{\partial x_i} \right\rangle,$$

wo die Klammern $\langle \rangle$ die Erwartungswerte bezeichnen.

An dieser Stelle sei Herrn Prof. K. F. Novobátzky und meinem Kollegen G. Marx für seine wertvollen Bemerkungen gedankt.

LITERATUR

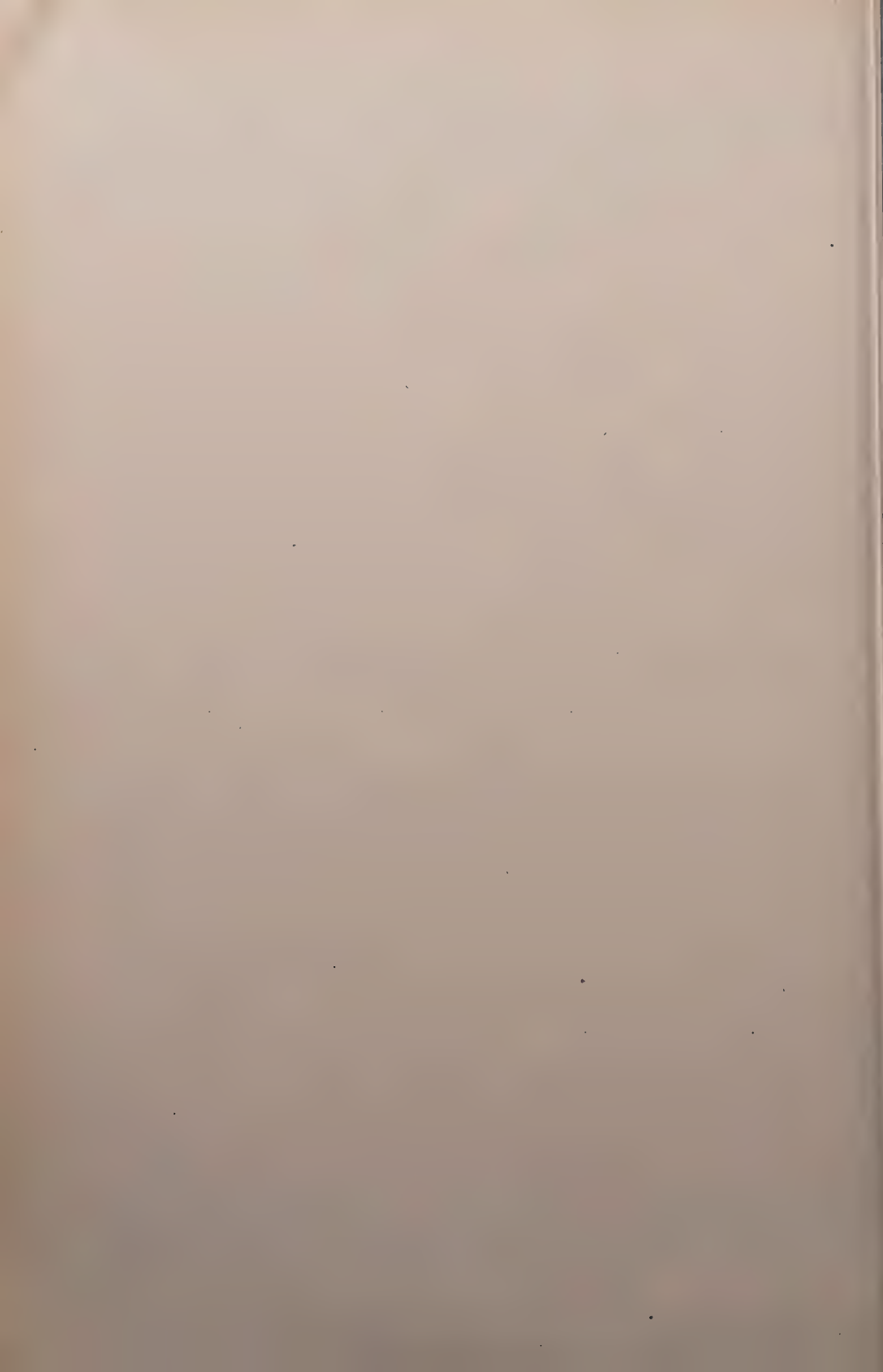
1. G. Szamosi und G. Marx, Ann. d. Phys., **15**, 182, 1955.
Acta Phys. Hung., **4**, 219, 1954.
2. G. Marx, (im Druck).
3. Ch. Møller, The Theory of Relativity. Clarendon Press, London, 1952.
4. G. Nordström, Phys. Zs., **13**, 1126, 1912.

РЕЛЯТИВИСТСКОЕ ДВИЖЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОЙ ТОЧКИ ПРИ ОБЩЕЙ СИЛЕ

Г. САМОШИ

Резюме

Разбираются кинематические свойства релятивистского движения при общей силе. Не предполагается, что четырехмерная работа действующей силы равна нулю. Подробно рассматривается движение, происходящее в консервативном поле. Можно показать, что во внешнем поле притяжения, при довольно общих условиях, всегда возникает отталкивание из-за релятивистских причин. Можно вывести некоторую теорию обратных величин для кинематических свойств.



THE RADIOFREQUENCY MASS SPECTROMETER AS AN ANALOGUE TO THE OPTICAL GRATING

By
I. CORNIDES

INSTITUTE FOR PHYSICS, EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

(Presented by L. Jánossy. — Received 12. IX. 1955.)

The rf spectrometer of the Bennett type is, according to the theory outlined, a strict analogue to a nonequidistant optical grating, and, due to this fact, its problems may be treated by applying the corresponding optical considerations and formulae. The complication caused by the varying grating constant is overcome with the aid of a simple mechanism, which gives complete graphical information about the energy gain function, making thus possible the proper choice of Bennett's empirically chosen combination for the numbers of cycles. Redhead's analyzer [2] is a simple special equidistant spectrometer, its formulae may, of course, be easily derived from the formulae of the optical grating. It may be seen, however, that a Bennett type analyzer with properly spaced stages exhibits much better resolutions, than a Redhead type with the same number of stages (Fig. 8).

The principle of the velocity selection rf mass spectrometer is due to W. H. Bennett [1]. The ion beam to be analysed is allowed to pass a rf field between three parallel grids (Fig. 1), where the ions suffer an energy change E .

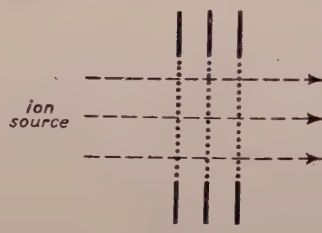


Fig. 1

The value and sign of this change depends upon the time spent by the ions in the field, as related to the rf period, and is, accordingly, a function of the ion velocity v , the rf frequency f and, besides, the entrance phase Θ (the phase of the rf field at which the ions enter). For any given ion velocity there exists an optimum frequency f_0 , at which E is a positive maximum (E_{\max}) if, at the same time, the entrance phase is optimum too. These optimum conditions may be expressed in the following way: the ions should spend only a definite fraction of the whole rf period in the field and should enter at such a phase that they pass the middle grid at the instant of the sign change of the field. By an appropriate retarding potential the ions with correct velocity, i. e. with

maximum energy gain may be selected (the others being rejected) and detected electrically on the collector. The velocity selection accomplished in this way is a mass spectrometric selection too, if an equipotential ion source is used. With monoenergetic ions the correct velocity, corresponding to some f_0 frequency, equally means a selected mass and the ion currents obtained at the different frequencies f_0 give the lines of the mass spectrum.

A mass analyzer of this type deserves attention not only because of its simple construction, but also for the advantage of using ion beams of wide cross-section not limited by slits. Unfortunately, however, the wide ion beams cannot be utilised in length as well, because E_{\max} and nearly E_{\max} , will be gained only by a fraction of the ions even with the correct velocity (mass), namely by those with nearly the correct phase. As a result of this in each period only ions entering in a certain phase interval $2d\theta < 2\pi$ will be detected, the phase of which is still not so wrong as to keep their energy gain below the retarding potential; at the same time ions with velocity (mass) not much different from the optimum at a given frequency and with sufficiently correct phase may also pass the retarding field. Consequently, when the mass spectrum is swept by varying the frequency, every sort (mass) of ion will appear in a definite frequency interval around its optimum frequency f_0 giving spectral lines of finite width.

In order to ensure at the collector as great an ion current intensity as possible, and, at the same time, to retain the desired resolution, the retarding potential U_e is to be chosen in accordance with the formula

$$\frac{E_{\max}}{e} > U_e \geq U_{e(\min)}.$$

$U_{e(\min)}$ may be determined using the diagram of energy gain versus frequency (Fig. 2). The intensity obtainable in this way may be increased, just as in the case of the conventional magnetic instruments, by sacrificing in resolution power (i. e. by decreasing U_e). On the other hand, however, the loss in resolution may be compensated in a relatively easy way, namely, by using more stages. This compensation is not due to the mere increase of the energy gain, as a matter of fact, in a multistage analyzer E is not simply multiplied by the number of stages, at least not at every frequency, because the same ions enter the different stages, in general, at different phases.

The problem of the multistage rf spectrometer is solved only for the special case of stages following each other without spacing between them (*Redhead* [2]). Bennett himself tried to obtain better resolution varying the spacing and error the spacing between the successive stages. We considered therefore necessary to solve the problem theoretically for such a general case to

The rather complicated relations we cleared up with the aid of an analogy between the rf mass spectrometer and the optical grating, completing in this way the well-known analogy of the prism spectroscope and the sector field magnetic mass spectrometer.

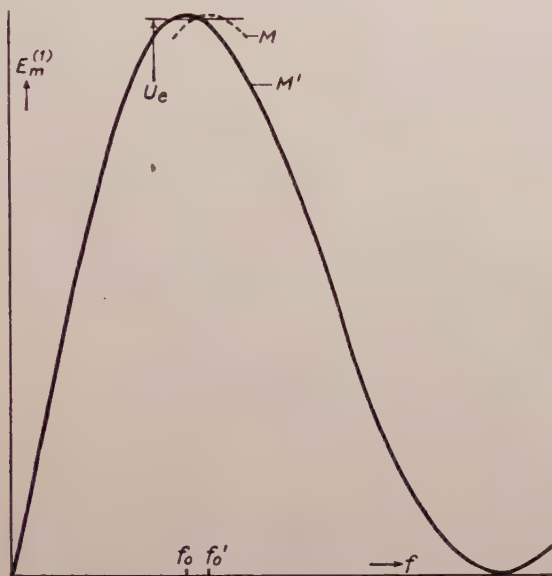


Fig. 2

A single rf stage of length $2s$ produces an energy gain $E^{(1)}$

$$E^{(1)} = A \frac{\sin^2 \frac{\Delta}{2}}{\frac{\Delta}{2}} \cos(\Theta + \Delta) \quad (1)$$

with $A = -2eU_m = \text{const.}$, (U_m being the rf amplitude, e the electronic charge), and $\Delta = 2\pi s \frac{f}{v} \cdot E^{(1)}$ is, accordingly, a cosine function of the time, namely of the variable entrance phase Θ , with the «amplitude»

$$E^{(1)} = A \frac{\sin^2 \pi s \frac{f}{v}}{\pi s \frac{f}{v}} \quad (2)$$

that is, in turn, a periodic function of the frequency f with the ion velocity v as parameter, exhibiting «minima» at frequencies

$$f = k \frac{v}{s} \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (3)$$

and monotonously decreasing maxima between these. The first maximum we have at $\Delta_0 = 2,3312$, i. e. at the «optimum frequency»

$$f_0 = \frac{\Delta_0}{2\pi} \sqrt{\frac{2e}{m_1}} \frac{\sqrt{U_g}}{s \sqrt{M}} = 5154,8 \frac{\sqrt{U_g}}{s \sqrt{M}}, \quad (4)$$

where we used the symbol U_g for the accelerating voltage, M for the mass number and m_1 for the mass of an ion with mass number 1. All quantities are to be taken in MKS units.

Similar formulae describe the light distribution produced by a single slit in the case of Fraunhofer diffraction. The light vector may be written

$$E^{(1)} = A \frac{\sin \frac{\Delta}{2}}{\frac{\Delta}{2}} \cos \Theta \quad (1a)$$

with $A = \text{const}$ and $\Delta = 2\pi s \frac{\alpha}{\lambda}$, s being the width of the slit, λ the wave length, α the diffraction angle. $E^{(1)}$ is again a cosine function of the time, i. e. the phase Θ with the amplitude

$$E_m^{(1)} = A \frac{\sin \pi s \frac{\alpha}{\lambda}}{\pi s \frac{\alpha}{\lambda}} \quad (2a)$$

which is, in turn, a periodic function of the angle α , with the wave length as parameter, exhibiting «minima» at angles

$$\alpha = k \frac{\lambda}{s} \quad (k = 1, 2, 3 \dots) \quad (3a)$$

and monotonously decreasing maxima between these.

It is worth while to notice the close analogy between the quantities frequency and diffraction angle, by varying of which the scanning of the spectrum is accomplished, further between velocity and wave length, by which the components of the ion and light beam resp. are characterized and the spectral lines (maxima) located. This is the starting point of the analogy, that

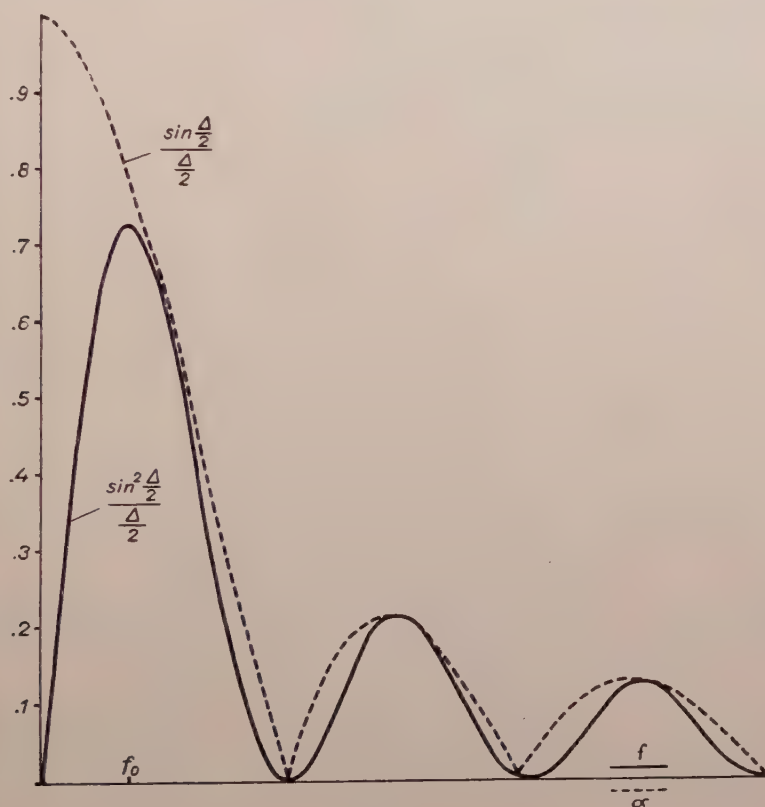


Fig. 3

appeared to be very useful in understanding and designing multistage rf spectrometers. The difference in the location of the first maximum (Fig. 3) is not significant, because the missing zero-order maximum would be of no use in mass spectroscopy too.

The resolution of a single slit, or a single rf stage may be increased in the same way, namely by using more slits, or more rf stages. The energy gained in the successive stages are to be summed vectorially just as the light vectors originating from the different slits. The phase difference of the light vec-

tors from two slits, the distance of which be S , is given by the formula

$$\varphi = 2\pi S \frac{a}{\lambda}. \quad (5a)$$

Taking this into account, we have the resultant amplitude

$$E_m^{(2)} = 2A \frac{\sin \frac{\Delta}{2}}{\frac{\Delta}{2}} \cos \frac{\varphi}{2} \quad (6a)$$

with a new set of minima at

$$\varphi = \left(k + \frac{1}{2}\right) 2\pi, \quad \text{i. e.} \quad a = \left(k + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{\lambda}{S} \quad (k = 0, 1, 2 \dots) \quad (7a)$$

which split the maxima of a single slit in several more narrow maxima corresponding to the phase differences and angles

$$\varphi = k \cdot 2\pi \quad \text{and} \quad a = k \cdot \frac{\lambda}{s} \quad (k = 0, 1, 2 \dots) \quad (8a)$$

respectively.

Similar formulae are valid for the two-stage rf spectrometer. The resultant «energy gain amplitude» is

$$E_m^{(2)} = 2A \frac{\sin^2 \frac{\Delta}{2}}{\frac{\Delta}{2}} \cos \frac{\varphi}{2}, \quad (8b)$$

where the «phase difference»

$$\varphi = 2\pi S \frac{f}{v}$$

means a time delay in this case too, namely the time of flight of the ions between the stages. The minimum condition

$$\varphi = \left(k + \frac{1}{2}\right) 2\pi, \quad \text{i. e.} \quad f = \left(k + \frac{1}{2}\right) \frac{v}{s} \quad (= 0, 1, 2 \dots)$$

corresponding to (7a) is satisfied, if there is a time delay of $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$ etc. rf periods between entering the two stages, i. e. the ions enter the second stage in exactly the opposite phase to the one in which they entered the first stage. On the other hand we get maximum energy gain if the ions enter the two stages in the same phase, i. e. if the condition

$$\varphi = k \cdot 2\pi, \quad \text{i. e.} \quad f = k \frac{v}{S} \quad (k = 1, 2, 3 \dots) \quad (8)$$

is satisfied. Fig. 4 illustrates $E_m^{(2)}(f)$ for a two stage rf spectrometer.

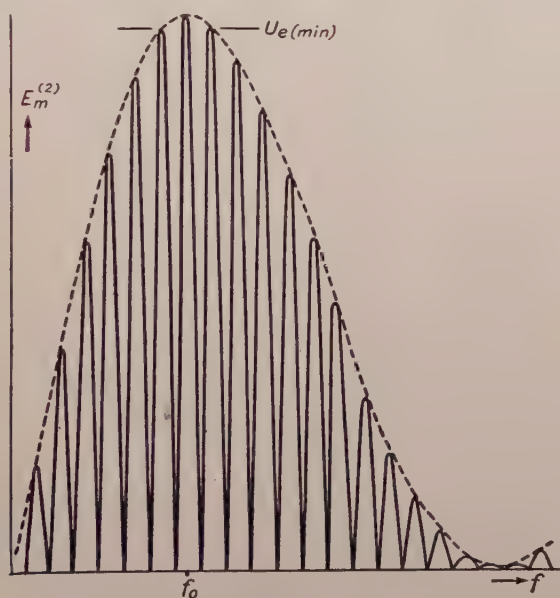


Fig. 4

In the case of n equidistant stages we may use the formulae of the optical grating [3]; the energy gain amplitude is, accordingly,

$$E_m^{(n)} = A \frac{\sin^2 \left(\pi s \frac{f}{v} \right)}{\pi s \cdot \frac{f}{v}} \cdot \frac{\sin \left(n \pi S \frac{f}{v} \right)}{\sin \left(\pi S \frac{f}{v} \right)} \quad (9)$$

with maxima at the same frequencies as in the case of two stages. These maxima are, however, much more narrow, their width being the smaller the greater

n is. The greatest maximum («principal peak») we get near f_0 , resp. exactly at f_0 , if S is chosen in accordance with the equation:

$$S = k_0 \frac{v}{f_0} = k_0 \frac{\pi}{\Delta_0} 2s \quad (k_0 \text{ integer}). \quad (10)$$

For scanning the mass spectrum the principal peak, i. e. the k_0 -order spectrum will be used, because in this case the side peaks (spectra of other order

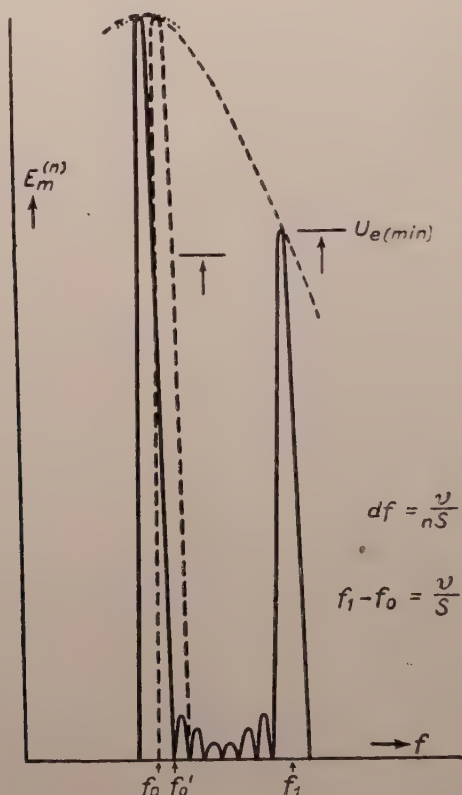


Fig. 5

may be eliminated by applying a sufficiently high retarding field; otherwise the spectra of different order, corresponding to different values of k , might overlap just as in the case of the optical grating.

k_0 is Bennett's number of cycles: the rf field executes just k_0 integer number of cycles while the optimum velocity ions travel from stage to stage. Its value, i. e. the distance S is to be chosen (within condition (10)) so as to obtain maximum resolution, or, better, maximum possible intensity for desired resolution.

According to the optical Rayleigh criterium [4] the distance of spectral lines to be resolved must be at least (Fig. 5)

$$df = \frac{v}{nS}. \quad (11)$$

Consequently, increasing the «grating constant» S the resolution increases. On the other hand with great values of S (i. e. with great k_0) the distance of the side peaks

$$f_p = f_0 = p \frac{v}{S} \quad (\text{with } p \text{ integer}) \quad (12)$$

(for the p th side peak) would diminish and consequently the height of the side peaks would increase making a higher retarding potential necessary. This, in turn, would decrease the — average — ion current density at the collector.

The latter is only $\frac{100 d\Theta}{\pi}$ per cent of the total current of the given sort of ion

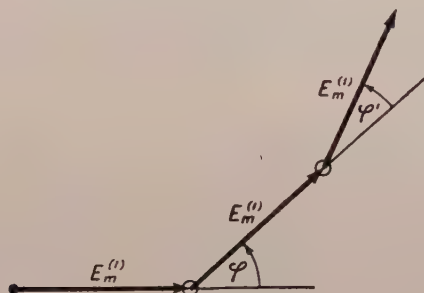


Fig. 6

(«current efficiency»), where $2 d\Theta$ is the phase interval transmitted by the retarding field. As may easily be shown:

$$d\Theta = \arccos \left(\frac{U_e}{U_m} \frac{\frac{\Delta}{2}}{2 \sin^2 \frac{\Delta}{2}} \right). \quad (13)$$

Accordingly, the ion current corresponding to the top of the spectrum line is

$$\frac{100}{\pi} \arccos \left(\frac{1}{1.44} \frac{U_e}{U_m} \right) \text{ per cent.} \quad (14)$$

The resolution might be, of course, almost unlimitedly improved by increasing the number of stages. In this way, however, the rf analyzer would

lose the advantage of being relatively short, and, besides, the great number of grids would decrease the intensity, because of ion absorption on the grids.



Fig. 7

The solution of the problem is given by an analyzer with non-equidistant stages. We may use relatively great k_0 (i. e. S) for two stages, if the side maxima are suppressed by the third stage. The distance S' of the latter is, therefore, to be chosen so as to ensure maximum energy gain for the ions of the principal peak and suppress the ions of the side peaks.

With the different «grating constants»

$$S = k_0 \frac{v}{f_0} \quad \text{and} \quad S' = k'_0 \frac{v}{f_0} \quad (k_0 \neq k'_0!) \quad (15)$$

we get the phase differences

$$\varphi = k_0 2\pi \frac{f}{f_0} \quad \text{and} \quad \varphi' = k'_0 2\pi \frac{f}{f_0} \quad (16)$$

between the 1st and the 2nd, and the 2nd and the 3rd stage resp. For $f = f_0$

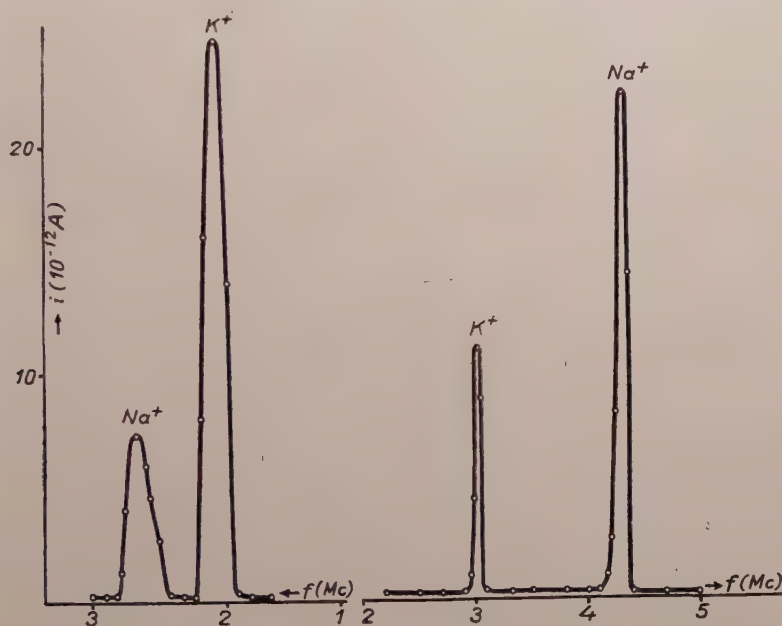


Fig. 8

(principal peak) we have $\varphi = \varphi' = 0 \pmod{2\pi}$ (namely an integral multiple of 2π) while for $f = f_0 + p \frac{v}{S}$ (p th side peak) $\varphi = 0 \pmod{2\pi}$, but $\varphi = p \frac{k'_0}{k_0} 2\pi$ and that is not zero $\pmod{2\pi}$ up to $p = k_0$, if k_0 and k'_0 are relative prime numbers. Thus for the principal peak the energy gain will be maximum in all of the three stages, while the side peaks, up to the k_0 th will be more or less suppressed by the wrong entrance phase to the third stage.

To obtain optimum elimination of the side peaks a combination of the integral numbers k_0, k'_0 as good as possible is to be found. To solve this pro-

blem by a strict analytical examination of the energy gain functions of the analyzer with different possible combinations of k_0 and k'_0 would be very tedious. Therefore, applying the analogy found, we have constructed a rather simple mechanism, with the aid of which the resulting energy gain amplitude may be graphically obtained for any frequency, i. e. for any phase difference between the stages. The three energy gain amplitudes are represented by three arms, one fixed and two rotating around the endpoint of the preceding arm in such manner as to make angles with each other at any instant equal to the corresponding phase differences (Fig. 6). According to equation (16) the phase differences grow proportionally with frequency, their ratio being constant, namely k_0/k'_0 . In the mechanical model the angles grow linearly with the time and to ensure their ratio to be k_0/k'_0 only the ratio of the angular velocities of the arms is to be chosen properly. This may easily be reached by applying a corresponding transmission between the two rotations (Fig. 7). The resultant energy gain is given by the vector closing the open polygon formed by the three arms and if we measure its length at appropriate angles φ (frequencies) it is possible to determine the height of the side peaks and the width of the principal peak. Using these data for comparison we may select the best k_0/k'_0 combination for any particular problem.

To demonstrate the difference in resolving power between the Redhead and a properly designed Bennett-type analyzer the spectra of Fig. 8 are included.

REFERENCES

1. W. H. Bennett, J. Appl. Phys., **21**, 143, 1950.
2. P. A. Redhead and C. R. Crovett, J. Appl. Phys., **24**, 331, 1953.
3. E. g. see R. Wood, Physical Optics p. 242, MacMillan, New York, 1933.
4. E. g. see J. Valasek, Introduction to Theoretical and Experimental Optics, John Wiley, New York, 1949.

РАДИОЧАСТОТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР КАК АНАЛОГ ОПТИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

И. КОРНИДЕС

Резюме

Радиочастотный спектрометр типа Беннетта согласно нижеописанной теории является точным аналогом не-эквидистантной оптической решетки, поэтому можно применить соответствующие оптические соображения при рассмотрении этой проблемы. Возникающие осложнения из-за переменного параметра решетки можно устранить с помощью простого механизма, дающего полную графическую информацию о функции и быточной энергии. Таким образом, можно произвести правильный выбор сочетания циклического номера, выбранного Беннеттом эмпирически. Анализатор Редхеда является простым специальным эквидистантным спектрометром; действительные для этого случая формулы легко вывести из формул оптической решетки. Все же видно, что разрешающая сила анализатора типа Беннетта (с соответствующими параметрами) гораздо выше анализатора типа Редхеда с аналогичным числом ступеней.

ÜBER DIE VERTEILUNG DER ELEKTRONENDICHTE IN DEM MIT DER KINETISCHEN ENERGIEKORREKTION ERWEITERTEN STATISTISCHEN ATOMMODELL

Von
P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 28. IX. 1955.)

Es wird die mit der kinetischen Energiekorrektur erweiterte statistische Grundgleichung für die Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X auf numerischem Wege exakt gelöst und der Verlauf der Elektronendichte berechnet. Die neue Dichte bleibt am Ort des Kernes konstant und fällt in grosser Entfernung vom Kern exponentiell auf Null ab. Beides ist in bester Übereinstimmung mit den wellenmechanischen Resultaten und bedeutet eine wesentliche Verbesserung im Verhältnis zum Thomas-Fermischen und Thomas-Fermi-Diracschen Dichterverlauf, die beide am Ort des Kernes singular werden und von denen der erste in grosser Entfernung vom Kern viel langsamer gegen Null geht und der zweite bei einem endlichen Dichtewert unstetig auf Null abfällt. Der mit unserer Korrektur berechnete Dichteverlauf ist auch im Verhältnis zu dem mit der ursprünglichen Weizsäcker'schen Korrektur berechneten verbessert, wie dies am Beispiel des Ar-Atoms gezeigt wird.

§ 1. Einleitung

In zwei vorangehenden Arbeiten¹ wurde gezeigt, dass man bei der Energieberechnung des statistischen Atoms durch die einfache Addition des Fermischen und des Weizsäcker'schen kinetischen Energieanteils einen Fehler begeht, indem man einen Energieanteil, nämlich die radiale kinetische Selbstenergie², doppelt zählt. Wie in den zitierten Arbeiten weiterhin gezeigt wurde, hat man zur Behebung dieses Fehlers die Fermische Energie in einen azimuthalen und in einen radialen Anteil zu zerlegen und vom letzteren die radiale kinetische Selbstenergie in Abzug zu bringen. In I und II wurde angenommen, dass im Mittel der azimuthale und radiale Anteil der Fermischen kinetischen Energie eines freien Elektronengases und dementsprechend auch der azimuthale und radiale Anteil der kinetischen Selbstenergie gleich gross seien. Dies ist jedoch bei einem freien Elektronengas, d. h. bei einer kugelsymmetrischen Verteilung der Bildpunkte der Elektronen im Impulsraum unrichtig, tatsächlich ist nämlich der azimuthale Anteil der Fermischen kinetischen Energie doppelt so gross wie der radiale.³

Dies ist sofort zu sehen, wenn man den Impuls eines Elektrons in drei zu einander senkrechte Komponenten p_x , p_y und p_z zerlegt, und zwar so,

¹ P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 105, 1953; im folgenden als I zitiert; 3, 127, 1953 im folgenden als II zitiert.

² Diese Benennung wurde ausschliesslich der Kürze halber eingeführt und ist in I ausführlich erklärt.

³ Hierauf hat mich freundlicherweise Herr Kollege W. Macke hingewiesen.

dass die z -Komponente in Richtung des Ortsvektors falle; es ist dann $p_z = p_r$, die radiale Impulskomponente, während p_x und p_y die azimuthalen Komponenten darstellen. Da bei einer kugelsymmetrischen Impulsraumverteilung keine Impulsrichtung ausgezeichnet ist, folgt dass im Mittel p_x^2 , p_y^2 und p_z^2 gleich gross sind, d. h. dass im Mittel der azimuthale Anteil der kinetischen Energie $(p_x^2 + p_y^2)/(2m)$ doppelt so gross ist wie der radiale Anteil $p_r^2/(2m)$.

Mit Rücksicht darauf, dass in I und II der azimuthale und radiale Anteil der Fermischen kinetischen Energie als gleich gross angenommen wurden, d. h. beide Anteile mit je der Hälfte der gesamten Fermischen kinetischen Energie gleichgesetzt wurden, kann man die in I und II vorgenommene falsche Energieaufteilung richtigstellen, wenn man den azimuthalen Anteil der Fermischen kinetischen Energie durchweg mit dem Faktor $4/3$ und den radialen Anteil dieser Energie mit dem Faktor $2/3$ multipliziert. Ansonsten bleiben die Formeln und Feststellungen der Arbeiten I und II unverändert. Wie sich die Korrektur auf die für die Energie der Atome in II gewonnenen Resultate auswirkt, wurde in einer anderen Arbeit⁴ untersucht, die an einer anderen Stelle cca zur gleichen Zeit erscheint. Hier sei nur kurz erwähnt, dass sich für die Energie der Atome Werte ergeben, die mit den empirischen, halbempirischen und wellenmechanischen ausgezeichnet übereinstimmen, die grösste Abweichung beträgt weniger als 2,5%.

Unser Ziel ist hier die mit der in I entwickelten kinetischen Energiekorrektur erweiterte statistische Grundgleichung näher zu untersuchen und insbesondere die Lösung dieser Gleichung, d. h. die Dichteverteilung der Elektronen für einige Atome festzustellen. Während die Energie der Atome auf Grund des Ritzschen Verfahrens mit einem entsprechenden Ansatz schon meistens in erster Näherung mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten ermittelt werden kann, geben für die Dichteverteilung — besonders in den äusseren Gebieten der Atome — im allgemeinen erst die höheren Näherungen eine genügend genaue Lösung. Da die Bestimmung der höheren Näherungen zu sehr weitläufigen Rechnungen führt, ist es zweckmässiger die Grundgleichung auf numerischem Wege exakt zu lösen.

§ 2. Lösung der erweiterten statistischen Grundgleichung

Die Grundgleichung des erweiterten statistischen Atommodells lautet folgendermassen⁵

⁴ P. Gombás, Ann. d. Phys. im Erscheinen.

⁵ Man vgl. hierzu P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 127, 1953, Gleichung (34). Die dort angegebene Gleichung unterscheidet sich von der nachstehenden Gleichung (1) dadurch, dass — zur Richtigstellung des weiter oben erwähnten Fehlers — auf der linken Seite von (1) das zweite, aus dem azimuthalen Anteil der Fermischen kinetischen Energie resultierende Glied mit dem Faktor $4/3$ und das dritte aus dem radialen Anteil der Fermischen kinetischen Energie resultierende Glied mit dem Faktor $2/3$ multipliziert ist.

$$4\kappa_w \Delta\psi - \frac{20}{9} \kappa_0 \psi^{7/3} - \frac{2}{3} f(\psi, r) + \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{5/3} + (V - V_0) e \psi = 0. \quad (1)$$

Hier bezeichnet r die Entfernung vom Kern, V das vom Kern und den Elektronen herrührende Potential und V_0 eine Konstante, auf deren Bestimmung wir weiter unten zu sprechen kommen; ψ hängt mit der Elektronendichte ϱ durch die Beziehung

$$\psi = \varrho^{1/2} \quad (2)$$

zusammen; die Konstanten κ_w , κ_0 und κ_a haben folgende Bedeutung

$$\kappa_w = \frac{1}{8} e^2 a_0, \quad \kappa_0 = \frac{3}{20} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0, \quad \kappa_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2, \quad (3)$$

wo e die positive Elementarladung und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet. Die aus dem radialen Anteil der Fermischen kinetischen Energie resultierende Funktion $f(\psi, r)$ ist folgendermassen definiert

$$\left. \begin{aligned} \text{für } r_i \leq r \leq r_a \text{ ist } f(\psi, r) &= \frac{5}{3} \kappa_0 \psi^{7/3} - \frac{4}{3} \kappa_1 \psi^{5/3} - \frac{1}{r} + \kappa_2 \psi \frac{1}{r^2}, \\ \text{für } 0 \leq r \leq r_i, \text{ sowie für } r \geq r_a \text{ ist } f(\psi, r) &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

hier bedeutet r_i die kleinere und r_a die grössere der beiden reellen positiven Wurzeln der Gleichung

$$P_\mu = \frac{1}{2} P_0, \quad (5)$$

wo $P_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} h \varrho^{1/3}$ der Betrag des maximalen Impulses und $P_0 = \frac{h}{2\pi} \frac{1}{r}$

ist, weiterhin h die Plancksche Konstante bezeichnet. κ_1 und κ_2 sind die folgenden Konstanten

$$\kappa_1 = \frac{5}{4\pi} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \kappa_0, \quad \kappa_2 = \frac{5}{12\pi^2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \kappa_0.$$

Wie aus den Ausführungen von I folgt, verhält sich die Funktion $f(\psi, r)$ und ihre Ableitung nach r bei den Grenzradien r_i und r_a stetig, was hinsichtlich der Lösung der Gleichung wesentlich ist.

Für ψ besteht die Nebenbedingung

$$\int \psi^2 dv = N, \quad (6)$$

wo N die Anzahl der Elektronen und dv das Volumenelement bezeichnet; die Integration ist auf den ganzen Raum auszudehnen. Diese Bedingung dient zugleich als Bestimmungsgleichung für die Konstante V_0 .

Das elektrostatische Potential V in (1) kann man in zwei Anteile zerlegen und zwar in den vom Kern herrührenden Potentialanteil Ze/r und in den von den Elektronen resultierenden Potentialanteil

$$V_e = -e \int \frac{\psi^2(r')}{|r - r'|} dv', \quad (7)$$

wo r und r' Ortsvektoren bezeichnen. V_e und auch das Gesamtpotential

$$V = \frac{Ze}{r} + V_e \quad (8)$$

genügt der Poissonschen Gleichung

$$\Delta V = 4\pi e \psi^2. \quad (9)$$

Da wir uns im folgenden nur auf kugelsymmetrische Verteilungen beschränken, ist es zweckmässig die folgenden Bezeichnungen einzuführen

$$y = r\psi \quad \text{und} \quad U = rV. \quad (10)$$

Mit diesen lassen sich die Gleichungen (1) und (9) folgendermassen schreiben

$$4\kappa_w y'' - \frac{20}{9}\kappa_0 y^{7/3} \frac{1}{r^{4/3}} - \frac{2}{3} r f\left(\frac{y}{r}, r\right) + \frac{4}{3}\kappa_a y^{5/3} \frac{1}{r^{2/3}} + U \frac{1}{r} e y - V_0 e y = 0, \quad (11)$$

$$U'' = 4\pi e y^2 \frac{1}{r}, \quad (12)$$

wo y'' und U'' die zweite Ableitung von y , bzw. von U nach r bezeichnet. Die Bedingungsgleichung (6) kann man mit der neuen Variable y folgendermassen schreiben

$$4\pi \int_0^\infty y^2 dr = N. \quad (13)$$

Das Gleichungssystem (11), (12) ist mit der Nebenbedingung (13) sowie mit den weiteren Bedingungen, dass y im ganzen Raum endlich und stetig bleibe, weiterhin am Ort des Kernes und im Unendlichen verschwinde, zu lösen. Durch diese Bedingungen ist y eindeutig festgelegt.

Die Integration des Gleichungssystems haben wir für die neutralen Atome Ne, Ar, Kr und X durchgeführt und zwar auf numerischem Wege, da keines der analytischen Verfahren — in Anbetracht der Kompliziertheit des Gleichungssystems — mit Erfolg hätte angewendet werden können. Wir sind bei der numerischen Integration zunächst in der Weise vorgegangen, dass wir mit der Integration vom Kern, d. h. vom Punkt $r = 0$ begonnen haben. Hierdurch konnten wir jedoch mit unseren rechnerischen Hilfsmitteln den Verlauf von y in grosser Entfernung vom Kern nicht mit genügender Genauigkeit feststellen, da dieser in ganz ausserordentlich hohem Masse vom Wert $y'(0)$ abhängt, worauf wir weiter unten noch ausführlicher zu sprechen kommen. Wir schlugen deshalb folgenden Weg ein, der verhältnismässig rasch zum Ziel führt. Wir begannen mit der Integration bei sehr grossen Werten von $r (r \approx 12a_0)$ und gingen von dort in Richtung fallender r -Werte bis zum Punkt $r = 0$ vor. Dies gestaltet sich im einzelnen folgendermassen.

Um mit der numerischen Integration von einem weit aussen gelegenen Punkt nach innen beginnen zu können, müssen wir in grosser Entfernung vom Kern im Besitz entsprechender Anfangswerte von y und U sein. Zu diesen gelangt man folgendermassen. In sehr grosser Entfernung vom Kern kann man statt (11) die asymptotische Gleichung zugrunde legen, die folgendermassen lautet

$$4\kappa_w y'' - V_0 e y = 0, \quad (14)$$

da alle übrigen Glieder in (11) in bedeutend höherer Ordnung verschwinden als die beiden Glieder in (14). Die Lösung von (14) ist

$$y_a = a e^{-\gamma r}, \quad (15)$$

vo

$$\gamma = \left(\frac{V_0 e}{4\kappa_w} \right)^{1/2} \quad (16)$$

st und a eine Konstante bezeichnet, über die wir noch verfügen können. Die Lösung von (11) geht für ein bestimmtes Atom asymptotisch in (15) über, wobei die Konstanten a und γ durch die Forderung des Verschwindens von y bei $r = 0$ und durch die Nebenbedingung (6) bestimmt werden. Eine Abschätzung von γ zeigt, dass für die Atome Ne bis X die Lösung der Grundgleichung (11) für $r \geq 12 a_0$ praktisch durch (15) dargestellt wird, was nach Ermittlung der exakten Lösung nachträglich verifiziert wird. Wir können also in grosser Entfernung vom Kern y_a als Lösung der Grundgleichung (11) betrachten.

Wir benötigen nun noch den Ausdruck von U in grosser Entfernung vom Kern, den wir mit Hilfe von (15) einfach herleiten können. Mit Rücksicht auf einen elementaren Satz der Elektrostatik ergibt sich

$$U = Ze - 4\pi e \int_0^r y^2(r') dr' - 4\pi e r \int_r^\infty y^2(r') \frac{1}{r'} dr', \quad (1')$$

wo das erste Glied auf der rechten Seite vom Potential des Kernes und die beiden letzteren vom Potential der Elektronenwolke herrühren. Mit Rücksicht darauf, dass

$$\begin{aligned} 4\pi e \int_0^r y^2(r') dr' &= 4\pi e \left(\int_0^\infty y^2(r') dr' - \int_r^\infty y^2(r') dr' \right) = \\ &= Ne - 4\pi e \int_r^\infty y^2(r') dr' \end{aligned} \quad (1'')$$

ist, ergibt sich

$$U = (Z - N)e + 4\pi e \int_r^\infty y^2(r') dr' - 4\pi e r \int_r^\infty y^2(r') \frac{1}{r'} dr'. \quad (1''')$$

In diesem Ausdruck sind die Integrale nur mehr auf das Gebiet von einem vorgegebenen r -Wert bis $r = \infty$ auszudehnen. Wenn der vorgegebene r -Wert im Gültigkeitsbereich von y_a liegt, so kann man für y die asymptotische Lösung y_a setzen und erhält

$$U_a = (Z - N)e + 4\pi e \frac{\alpha^2}{2\gamma} e^{-2\gamma r} + 4\pi e \alpha^2 r \text{Ei}(-2\gamma r), \quad (2)$$

wo der Index a von U_a andeuten soll, dass U_a im selben Bereich wie y_a Gültigkeit hat.

Mit den Ausdrücken für y_a und U_a kann man nun die Integration des Gleichungssystems (11), (12) von einem im Gültigkeitsbereich dieser Ausdrücke liegenden r_0 -Wert an in Richtung fallender r -Werte auf numerischem Wege fortsetzen, wenn man für die Konstanten α und γ numerische Werte einsetzt. Man hat nun durch Probieren diejenigen Werte der Konstanten α und γ zu bestimmen, für die erstens die Integrationskurve $y(r)$ durch den Origo, d. h. durch den Punkt $r = 0$, $y = 0$ geht und zweitens y die Bedingung (13) erfüllt. Durch diese beiden Bedingungen sind die beiden Konstanten eindeutig festgelegt. Durch γ ist mit Rücksicht auf den Zusammenhang (16) auch die Konstante V_0 bestimmt. Wie sich zeigt, kann man so y mit verhältnismässig geringer Mühe im ganzen Raum mit grosser Genauigkeit bestimmen. Hinsichtlich der Genauigkeit mit der die beiden Bedingungen in unseren Fällen für

Atome Ne, Ar, Kr und X erfüllt wurden, sei erwähnt, dass in allen vier Fällen im r, y -Diagramm die y -Kurve die r -Achse zwischen $r = 0$ und $r = \pm 0,001 a_0$ schneidet und das Integral in (13) die Elektronenzahlen für Ar, Kr und X mit einem kleineren Fehler als 0,25% und für Ne mit einem Fehler von 0,4% annähert.

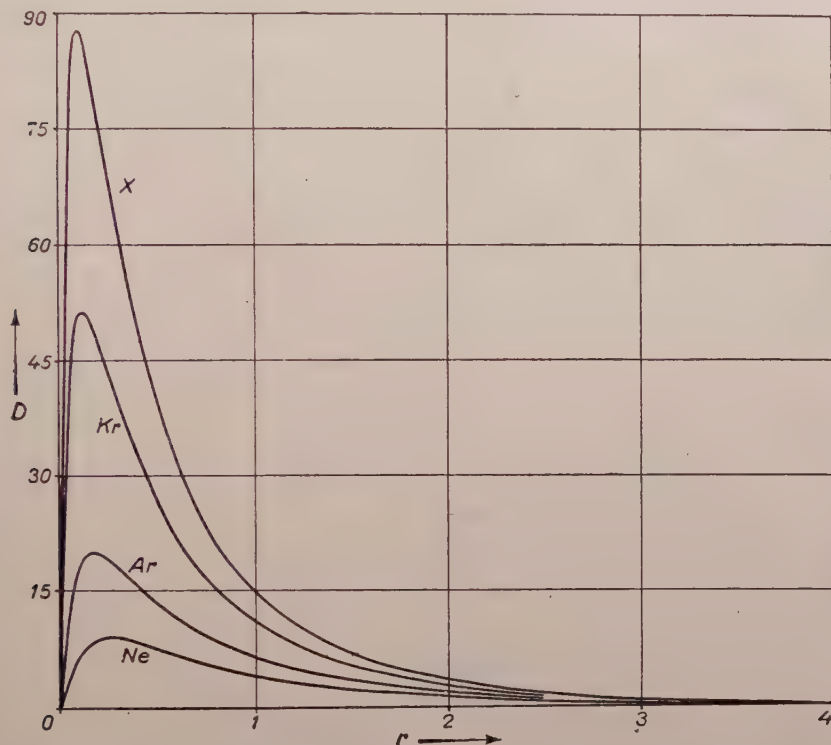


Fig. 1. Die radiale Elektronendichte $D = 4\pi y^2$ für die Atome Ne, Ar, Kr und X mit der von uns entwickelten kinetischen Energiekorrektur berechnet. r in a_0 -, D in $1/a_0$ -Einheiten

Die Lösungen für die neutralen Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X sind in den Tabellen 1 bis 4 im Anhang dargestellt, die Werte der Parameter α und γ , sowie die Werte von V_0 haben wir in der Tabelle 5 im Anhang angegeben.

In der Figur 1 ist für dieselben Atome die radiale Elektronendichte

$$D = 4\pi r^2 \rho = 4\pi y^2 \quad (21)$$

dargestellt. Für das Ar-Atom, für das wellenmechanische Hartree-Fock'sche «self-consistent field»-Berechnungen vorliegen, haben wir in Fig. 2 zum Vergleich auch die mit diesem wellenmechanischen Verfahren bestimmte⁶

⁶ D. R. Hartree und W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 166, 450, 1938.

radiale Dichte eingezeichnet; in Fig. 3 sind die Elektronendichten in den äusseren Gebieten des Ar-Atoms auch in vergrössertem Massstab dargestellt. Wie zu sehen ist, gibt die statistische Verteilung im Inneren des Atoms einen guten Mittelwert der wellenmechanischen und approximiert auch in grossen

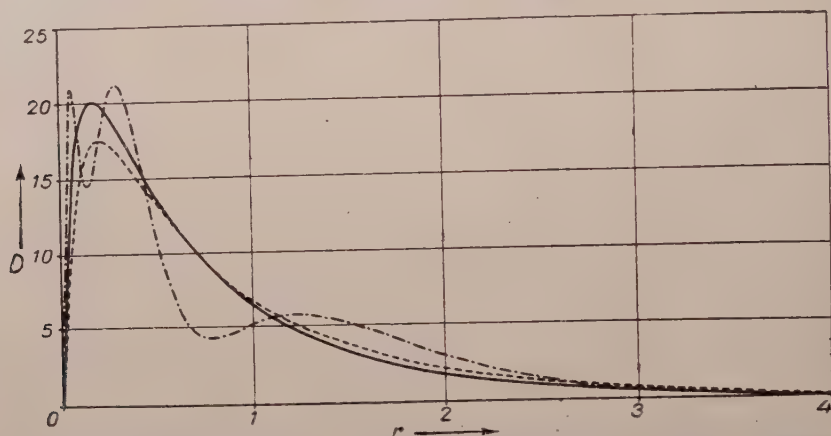


Fig. 2. Die radiale Elektronendichte $D = 4\pi y^2$ für das Ar-Atom. r in a_0 , D in $1/a_0$ -Einheiten.
 — mit der von uns entwickelten kinetischen Energiekorrektur berechnet,
 --- mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektur berechnet,
 - · - nach Hartree-Fock.

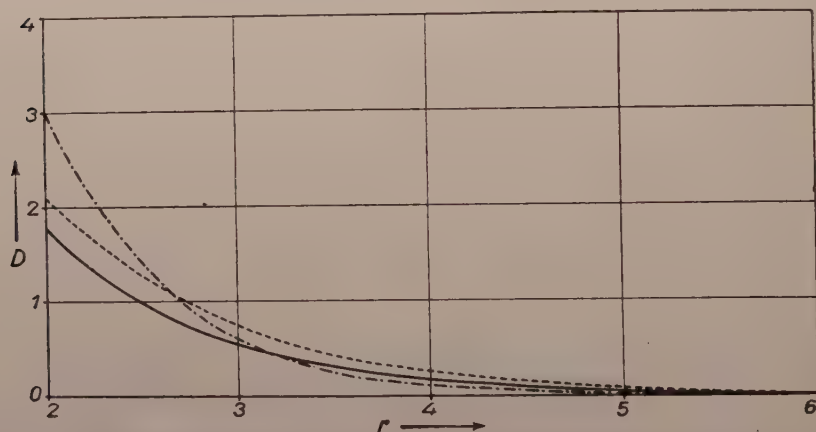


Fig. 3. Die radiale Elektronendichte $D = 4\pi y^2$ in den äusseren Gebieten des Ar-Atoms. r in a_0 , D in $1/a_0$ -Einheiten.

— mit der von uns entwickelten kinetischen Energiekorrektur berechnet,
 --- mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektur berechnet,
 - · - nach Hartree-Fock.

Entfernung vom Kern die Hartree-Focksche «self-consistent field»-Verteilung sehr gut.

Zur Orientierung haben wir die Dichteverteilung im Falle des Ar-Atoms auch für das statistische Modell mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektur

reaktion, d. h. ohne der von uns durchgeführten kinetischen Energiekorrektur berechnet. Da in diesem Fall das aus dem radialen Anteil der Fermischen kinetischen Energie resultierende Glied $\frac{2}{3} r f\left(\frac{y}{r}, r\right)$ in Gleichung (11) in den Ausdruck $\frac{10}{9} \kappa_0 y^{7/3} \frac{1}{r^{4/3}}$ übergeht, hat man dann statt (11) die folgende Grundgleichung

$$4 \kappa_w y'' - \frac{10}{3} \kappa_0 y^{7/3} \frac{1}{r^{4/3}} + \frac{4}{3} \kappa_a y^{5/3} \frac{1}{r^{2/3}} + U \frac{1}{r} e y - V_0 e y = 0, \quad (22)$$

zu der noch die Gleichung (12) hinzukommt. Für y bestehen dieselben Nebenbedingungen wie im Fall des Gleichungssystems (11), (12). Wir haben die Lösung der Gleichung (22) auf die weiter oben geschilderte Weise für das neutrale Ar-Atom bestimmt und in der Tabelle 6 im Anhang dargestellt. Die Parameter α und γ und die Konstante V_0 haben die in der Tabelle 7 im Anhang angegebenen Werte.

Die radiale Elektronendichte D ist in den Figuren 2 und 3 dargestellt. Wie man sieht, verläuft diese im Inneren des Atoms unterhalb und im Äusseren des Atoms oberhalb der mit unserer Korrektur bestimmten Dichteverteilung. Im Verhältnis zur Verteilung des «self-consistent field» verläuft sie im Inneren des Atoms etwas zu tief und in grosser Entfernung vom Kern zu hoch, gibt also einen weniger guten Mittelwert als unsere Verteilung.

TABELLE 1

Betrag der diamagnetischen Suszeptibilität für Ar in 10^{-6} cm³-Einheiten

Hier berechnet	Mit der ursprünglichen Weizsäcker'schen Verteilung berechnet	Mit der Verteilung des «self-consistent field» berechnet	Empirisch
18,2	23,8	20,6	19,5

Dies geht auch aus einem Vergleich der Werte für die diamagnetischen Suszeptibilitäten hervor, die für Ar zusammen mit dem von *D. R. Hartree* und *W. Hartree* auf Grund der Verteilung des «self-consistent field» berechnet⁷ und dem empirischen Wert⁸ in der obenstehenden Tabelle 1 angegeben sind. Wie zu sehen ist, stimmt die mit unserer Verteilung berechnete Suszeptibilität mit der empirischen sehr gut überein, während die mit der ursprünglichen Weizsäcker'schen Verteilung berechnete um 22% grösser ist als die empirische.

⁷ *D. R. Hartree* und *W. Hartree*, Proc. Roy. Soc. London (A) **166**, 450, 1938.

⁸ *K. E. Mann*, ZS. f. Phys. **98**, 548, 1936.

§ 3. Das sukzessive Näherungsverfahren

Zur Lösung des Gleichungssystems (11), (12) haben wir ausser dem in § 2 geschilderten Verfahren auch ein anderes Verfahren und zwar ein sukzessives Näherungsverfahren angewendet, mit dem wir uns hier noch kurz befassen wollen. Hierzu schreiben wir die Grundgleichung in folgender Form

$$4\kappa_w y'' + (\varepsilon + \Phi e) y = 0, \quad (23)$$

wo

$$\Phi = U \frac{1}{r} - \frac{20\kappa_0}{9e} \left(\frac{y}{r} \right)^{4/3} - \frac{2}{3} \frac{r}{ye} f\left(\frac{y}{r}, r \right) + \frac{4\kappa_a}{3e} \left(\frac{y}{r} \right)^{2/3} \quad (24)$$

und

$$\varepsilon = -Ve \quad (25)$$

gesetzt wurde. Für U setzen wir in (24) die Lösung der Poissonschen Gleichung (12) ein, die — vorausgesetzt, dass y kugelsymmetrisch ist — durch den Ausdruck (17) dargestellt wird, in welchem die unbekannte Funktion y in den Integranden zweier Integrale eingeht. Hierdurch reduziert sich das Differentialgleichungssystem (11), (12) auf die eine Gleichung (23), die allerdings jetzt eine Integrodifferentialgleichung darstellt.

Die Gleichung (23) ist die Schrödinger-Gleichung eines Elektrons, das sich im modifizierten Potential Φ befindet. Dieses enthält ausser dem elektrostatischen Potential V noch das aus dem Pauli-Prinzip resultierende und in einer früheren Arbeit des Verfassers⁹ hergeleitete Zusatzpotential F_i in einer etwas abgeänderten Form, sowie das aus der Austauschwechselwirkung der Elektronen resultierende Potential $\frac{4\kappa_a}{3e} \left(\frac{y}{r} \right)^{2/3}$, das nur korrektiv eingeht. Die Änderung im Ausdruck des Zusatzpotentials ist eine Folge dessen, dass hier vom ursprünglichen Zusatzpotential F_i der der radialen kinetischen Selbstenergie entsprechende Anteil in Abzug gebracht wurde, da dieser mit dem Weizsäckerschen, d. h. mit dem Schrödingerschen Anteil identisch und schon einmal in der Gleichung (23) enthalten ist.

Da in das Zusatzpotential die gesamte Elektronendichte des Atoms eingeht, bezieht sich die Gleichung (23) auf ein Elektron mit der höchstmöglichen Energie ε im Atom. Bei Zugrundelegung des modifizierten Potentials zeigt also das Grundproblem der statistischen Theorie des Atoms eine weitgehende Analogie mit der Wellenmechanik. Die auf den ersten Blick hin einigermassen überraschende Tatsache, dass nämlich die mittlere Elektronendichte im Atom $\psi^2 = \varrho$ aus derjenigen Schrödinger-Gleichung bestimmt wird, die sich auf ein Elektron mit der höchstmöglichen Energie im Atom bezieht

⁹ P. Gombás, ZS. f. Phys., **118**, 164, 1941; man vgl. weiterhin auch P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 150 ff., Springer, Wien, 1949.

ist nur eine Folge dessen, dass man in der statistischen Theorie des Atoms jedem Elektron dieselbe Eigenfunktion und zwar $\psi = \varrho^{1/2}$ zuordnet und die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron mit der höchstmöglichen Energie am einfachsten angegeben werden kann.

Die Lösung der Gleichung (23) kann durch ein sukzessives Approximationsverfahren geschehen. Hierzu gehen wir von einer Näherungslösung für y aus. Man kann z. B. für y eine erste Näherung (Anfangsverteilung) mit Hilfe des Ritzschen Variationsverfahrens ermitteln,¹⁰ mit dieser Näherungslösung das Potential Φ berechnen und mit diesem Potential durch Lösung der Gleichung (23) für y eine zweite Näherung ermitteln. Diese Endverteilung wird im allgemeinen mit der Anfangsverteilung (erste Näherung) nicht übereinstimmen. Man kann nun diese Endverteilung als eine neue, verbesserte Anfangsverteilung betrachten, und mit dieser ein neues Potential berechnen. Mit diesem neuen Potential lässt sich dann durch Lösen der Gleichung (23) eine neue Endverteilung y berechnen, usw. Diese sukzessive Approximation ist solange fortzusetzen, bis die Endverteilung mit der Anfangsverteilung des betreffenden Schrittes praktisch übereinstimmt.

Wir haben die Lösung der Gleichung (23) auf diese Weise für das neutrale Ar-Atom versucht und mit der Integration im Punkt $r=0$ begonnen. Man kann dort y nach Potenzen von r in eine Reihe entwickeln. Wir setzten

$$y = r(A_0 + A_1 r + A_2 r^2 + A_3 r^3 + A_4 r^4 + \dots). \quad (26)$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten A_i wurde auch das Potential Φ im Punkt $r=0$ in eine Reihe entwickelt. Es ergibt sich

$$-\Phi_e = \frac{1}{r}(C_0 + C_1 r + C_2 r^2 + C_3 r^3 + C_4 r^4 + \dots), \quad (27)$$

wo die Koeffizienten folgende Bedeutung haben

$$C_0 = -Ze^2, \quad (28)$$

$$C_1 = 4\pi e^2 \int_0^\infty y_A^2(r') \frac{1}{r'} dr' + \frac{20}{9} \kappa_0 B_0^{4/3} - \frac{4}{3} \kappa_a B_0^{2/3}, \quad (29)$$

$$C_2 = \frac{80}{27} \kappa_0 B_0^{1/3} B_1 - \frac{8}{9} \kappa_a B_0^{-1/3} B_1, \quad (30)$$

$$C_3 = -\frac{2\pi e^2}{3} B_0^2 + \frac{80}{27} \kappa_0 B_0^{1/3} B_2 + \frac{40}{81} \kappa_0 B_0^{-2/3} B_1^2 - \frac{8}{9} \kappa_a B_0^{-1/3} B_2 + \frac{4}{27} \kappa_a B_0^{-4/3} B_1^2, \quad (31)$$

¹⁰ Man vgl. hierzu die in den Ann. d. Phys. cca gleichzeitig erscheinende Arbeit des Verfassers, sowie Acta Phys. Hung. 3, 127, 1953.

Hier bezeichnen B_0, B_1, B_2, \dots die zu A_0, A_1, A_2, \dots analogen Entwicklungskoeffizienten der in Φ eingehenden Anfangsverteilung y_A ; es ist also

$$y_A = r(B_0 + B_1 r + B_2 r^2 + B_3 r^3 + B_4 r^4 + \dots). \quad (32)$$

Da die Anfangsverteilung bekannt ist, sind auch die Koeffizienten B_i und somit auch die Koeffizienten C_i als bekannt zu betrachten.¹¹

Wenn man die Ausdrücke (26) und (27) in die Gleichung (23) einsetzt, so erhält man zur Bestimmung der Koeffizienten A_i folgende Rekursionsformeln

$$\left. \begin{aligned} 8\kappa_w A_1 &= C_0 A_0, \\ 24\kappa_w A_2 &= C_1 A_0 + C_0 A_1 - \varepsilon A_0, \\ 48\kappa_w A_3 &= C_2 A_0 + C_1 A_1 + C_0 A_2 - \varepsilon A_1, \\ 80\kappa_w A_4 &= C_3 A_0 + C_2 A_1 + C_1 A_2 + C_0 A_3 - \varepsilon A_2, \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Der Koeffizient A_0 wird durch die Forderung bestimmt, dass y im Unendlichen verschwinde; die Konstante $\varepsilon = -V_0 e$ wird durch die Normierungsbedingung (13) festgelegt.

Für sehr kleine r -Werte kann man y durch die Reihe (26) darstellen, für grössere r -Werte wurde y ausgehend von der Reihendarstellung (26) auf numerischem Wege ermittelt.

Im Inneren des Atoms, cca im Gebiet $0 \leq r \leq 2a_0$, konvergiert das Verfahren rasch, in den äusseren Gebieten des Atoms war es uns jedoch mit unseren rechnerischen Hilfsmitteln nicht möglich y mit genügender Genauigkeit festzustellen, denn in diesem Gebiet weist y eine ganz ausserordentlich starke Empfindlichkeit hinsichtlich des Wertes der Konstante A_0 auf. Deswegen haben wir statt diesem Verfahren das im § 2 geschilderte gewählt, bei welchem man mit der Integration — ausgehend von der asymptotischen Lösung — in grosser Entfernung vom Kern beginnt und in Richtung fallender r -Werte fortschreitet.

Durch die mit dem sukzessiven Näherungsverfahren im Inneren des Ar-Atoms berechnete Lösung bietet sich eine Kontrollmöglichkeit der mit dem im § 2 geschilderten Verfahren bestimmten Lösung. Die beiden Lösungen stimmten ausgezeichnet überein.

¹¹ Dass der Anteil $\frac{2}{3} \frac{r}{ye} f\left(\frac{y}{r}, r\right)$ von Φ in die Entwicklungskoeffizienten C_i nicht eingeht, hat seinen Grund darin, dass die Funktion $f\left(\frac{y}{r}, r\right)$ in der unmittelbaren Umgebung des Kernes, nämlich im Bereich $0 \leq r \leq r_l$ identisch Null ist.

§ 4. Diskussion

Abschliessend können wir feststellen, dass die hier bestimmte Dichteverteilung der Elektronen im Verhältnis zur Thomas-Fermischen und zur Thomas-Fermi-Diracschen eine wesentliche Verbesserung aufweist. Erstens ist nämlich die hier bestimmte Verteilung im besten Einklang mit den wellenmechanischen Resultaten am Ort des Kernes konstant, während die Thomas-Fermische, sowie die Thomas-Fermi-Diracsche Verteilungen dort wie $1/r^{3/2}$ unendlich werden, zweitens fällt die hier bestimmte Verteilung in grosser Entfernung vom Kern, ebenfalls im besten Einklang mit den wellenmechanischen Ergebnissen, exponentiell auf Null ab, während die Thomas-Fermische Elektronendichte viel zu langsam und zwar wie $1/r^6$ gegen Null geht und die Thomas-Fermi-Diracsche bei einem endlichen Radius von einem für alle Atome und Ionen gleichen, endlichen Dichtewert unstetig auf Null abfällt.

Die hier bestimmte Dichteverteilung der Elektronen ist aber auch im Verhältnis zu der mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektur bestimmten verbessert, wie dies für Ar aus den Figuren 2 und 3 und aus einem Vergleich der Werte für die diamagnetische Suszeptibilität zu sehen ist. Wie man nämlich aus den Figuren 2 und 3 sieht, verläuft die mit der ursprünglichen Weizsäckerschen Korrektur bestimmte Dichteverteilung im Verhältnis zur Hartree-Fockschen im Inneren des Ar-Atoms etwas zu tief und in grosser Entfernung vom Kern dementsprechend zu hoch. Letzteres kommt sehr deutlich in dem merklich zu grossen Wert des Betrages der diamagnetischen Suszeptibilität zum Ausdruck. Die mit unserer Korrektur berechnete Dichteverteilung zeigt einen befriedigenderen Verlauf, insbesondere passt sie sich in grosser Entfernung vom Kern sehr gut an den Hartree-Fockschen an, dementsprechend sich auch für die diamagnetische Suszeptibilität ein mit der Erfahrung sehr gut übereinstimmender Wert ergibt.

Die numerischen Rechnungen wurden von Frl. O. Kunvári, Frl. E. Mágori, Frau Dr. J. Pozsonyi und Frl. J. Vaczó durchgeführt, wofür ich ihnen meinen Dank ausspreche.

ANHANG

A. Lösungen der mit der hier entwickelten kinetischen Energiekorrektur erweiterten statistischen Grundgleichung (11) für die Edelgasatome Ne, Ar, Kr und X.

TABELLE 1

Die Funktion y und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$ für Ne.
 r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$ und D in $1/a_0$ -Einheiten.

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,572	0,7431	6,940
0,001	0,0308	0,0119	0,636	0,7154	6,431
0,002	0,0466	0,0273	0,700	0,6882	5,951
0,003	0,0619	0,0482	0,764	0,6618	5,503
0,004	0,0769	0,0743	0,828	0,6363	5,088
0,005	0,0920	0,1063	0,892	0,6118	4,704
0,006	0,1058	0,1406	0,956	0,5884	4,350
0,007	0,1198	0,1802	1,020	0,5660	4,025
0,008	0,1334	0,2236	1,084	0,5445	3,726
0,009	0,1467	0,2705	1,148	0,5240	3,450
0,010	0,1598	0,3209	1,212	0,5044	3,197
0,012	0,1851	0,4307	1,340	0,4677	2,749
0,014	0,2095	0,5515	1,468	0,4340	2,367
0,016	0,2328	0,6811	1,596	0,4030	2,041
0,018	0,2552	0,8185	1,724	0,3744	1,761
0,020	0,2768	0,9625	1,852	0,3479	1,521
			1,980	0,3234	1,314
0,024	0,3175	1,266	2,108	0,3006	1,136
0,028	0,3551	1,585	2,236	0,2794	0,9812
0,032	0,3900	1,912	2,364	0,2597	0,8474
0,036	0,4224	2,242	2,492	0,2413	0,7314
0,040	0,4524	2,572	2,620	0,2241	0,6309
0,044	0,4803	2,899	2,748	0,2080	0,5438
0,048	0,5062	3,220	2,876	0,1930	0,4682
0,052	0,5303	3,534	3,004	0,1790	0,4027
0,056	0,5527	3,839	3,132	0,1660	0,3461
0,060	0,5736	4,134	3,388	0,1424	0,2548
0,068	0,6112	4,695	3,644	0,1219	0,1868
0,076	0,6440	5,211	3,900	0,1042	0,1364
0,084	0,6726	5,684	4,156	0,08882	0,09914
0,092	0,6975	6,114	4,412	0,07559	0,07180
0,100	0,7194	6,503	4,668	0,06421	0,05182
0,108	0,7385	6,853	4,924	0,05446	0,03728
			5,180	0,04613	0,02674
0,124	0,7698	7,447	5,436	0,03902	0,01913
0,140	0,7938	7,918	5,692	0,03296	0,01365
0,156	0,8119	8,284	5,948	0,02782	0,00972
0,172	0,8255	8,562	6,204	0,02346	0,00691
0,188	0,8353	8,768	6,460	0,01976	0,00491
0,204	0,8422	8,913	6,716	0,01664	0,00348
0,220	0,8466	9,007	6,972	0,01400	0,00246
0,236	0,8491	9,059	7,228	0,01177	0,00174
0,252	0,8499	9,077	7,484	0,00989	0,00123
0,268	0,8493	9,065	7,740	0,00831	0,000869
0,284	0,8477	9,029	7,996	0,00698	0,000613
			8,252	0,00586	0,000432
0,316	0,8416	8,902	8,508	0,00492	0,000304
0,348	0,8330	8,719	8,764	0,00413	0,000214
0,380	0,8224	8,500	9,020	0,00347	0,000151
0,412	0,8106	8,257	9,276	0,00291	0,000106
0,444	0,7979	8,000	9,532	0,00244	0,0000747
0,476	0,7846	7,736	9,788	0,00204	0,0000525
0,508	0,7709	7,469	10,044	0,00171	0,0000369

TABELLE 2

 Die Funktion y und die radiale Dichterverteilung $D = 4\pi y^2$ für Ar.

 r in a_0 -, y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten.

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,572	0,9830	12,14
0,001	0,0278	0,00971	0,636	0,9361	11,01
0,002	0,0650	0,0531	0,700	0,8920	9,999
0,003	0,1011	0,1284	0,764	0,8505	9,090
0,004	0,1359	0,2321	0,828	0,8115	8,276
0,005	0,1697	0,3619	0,892	0,7749	7,546
0,006	0,2024	0,5148	0,956	0,7405	6,890
0,007	0,2340	0,6881	1,020	0,7081	6,301
0,008	0,2646	0,8798	1,084	0,6776	5,770
0,009	0,2943	1,088	1,148	0,6488	5,290
0,010	0,3229	1,310	1,212	0,6216	4,856
0,012	0,3776	1,792	1,340	0,5716	4,106
0,014	0,4289	2,312	1,468	0,5266	3,484
0,016	0,4769	2,858	1,596	0,4858	2,966
0,018	0,5220	3,424	1,724	0,4488	2,531
0,020	0,5642	4,000	1,852	0,4150	2,164
0,024	0,6412	5,167	1,980	0,3840	1,853
0,028	0,7093	6,322	2,108	0,3554	1,588
0,032	0,7695	7,441	2,236	0,3291	1,361
0,036	0,8228	8,508	2,364	0,3048	1,167
0,040	0,8701	9,514	2,492	0,2822	1,001
0,044	0,9124	10,46	2,620	0,2613	0,8581
0,048	0,9501	11,34	2,748	0,2419	0,7352
0,052	0,9839	12,17	2,876	0,2238	0,6296
0,056	1,014	12,93	3,004	0,2071	0,5388
0,060	1,041	13,63	3,132	0,1915	0,4607
0,068	1,088	14,87	3,388	0,1635	0,3359
0,076	1,126	15,92	3,644	0,1393	0,2439
0,084	1,157	16,81	3,900	0,1185	0,1764
0,092	1,182	17,55	4,156	0,1005	0,1270
0,100	1,202	18,15	4,412	0,08517	0,09116
0,108	1,218	18,65	4,668	0,07202	0,06517
0,124	1,242	19,38	4,924	0,06079	0,04644
0,140	1,256	19,83	5,180	0,05124	0,03300
0,156	1,263	20,06	5,436	0,04313	0,02338
0,172	1,266	20,13	5,692	0,03626	0,01653
0,188	1,264	20,09	5,948	0,03046	0,01166
0,204	1,260	19,95	6,204	0,02555	0,00821
0,220	1,253	19,74	6,460	0,02142	0,00577
0,236	1,245	19,48	6,716	0,01795	0,00405
0,252	1,236	19,18	6,972	0,01502	0,00284
0,268	1,225	18,86	7,228	0,01257	0,00199
0,284	1,214	18,51	7,484	0,01051	0,00139
0,316	1,189	17,77	7,740	0,00879	0,000970
0,348	1,163	17,01	7,996	0,00734	0,000677
0,380	1,137	16,25	8,252	0,00613	0,000473
0,412	1,111	15,50	8,508	0,00512	0,000330
0,444	1,084	14,77	8,764	0,00428	0,000230
0,476	1,058	14,07	9,020	0,00357	0,000160
0,508	1,032	13,39	9,276	0,00298	0,000111
			9,532	0,00249	0,0000776
			9,788	0,00207	0,0000540
			10,044	0,00173	0,0000376

TABELLE 3

Die Funktion y und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$ für Kr.
 r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$ -und D in $1/a_0$ -Einheiten.

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,572	1,355	23,06
0,001	0,0729	0,0667	0,636	1,277	20,49
0,002	0,1747	0,3835	0,700	1,205	18,26
0,003	0,2717	0,9277	0,764	1,140	16,32
0,004	0,3635	1,660	0,828	1,079	14,63
0,005	0,4501	2,546	0,892	1,023	13,15
0,006	0,5315	3,550	0,956	0,9709	11,85
0,007	0,6082	4,648	1,020	0,9227	10,70
0,008	0,6802	5,814	1,084	0,8779	9,685
0,009	0,7481	7,033	1,148	0,8362	8,786
0,010	0,8120	8,285	1,212	0,7972	7,986
0,012	0,9290	10,84	1,340	0,7265	6,632
0,014	1,033	13,41	1,468	0,6640	5,541
0,016	1,126	15,92	1,596	0,6085	4,653
0,018	1,209	18,35	1,724	0,6588	3,923
0,020	1,283	20,67	1,852	0,5140	3,319
			1,980	0,4734	2,816
0,024	1,409	24,96	2,108	0,4364	2,394
0,028	1,513	28,76	2,236	0,4027	2,037
0,032	1,598	32,08	2,364	0,3717	1,737
0,036	1,668	34,97	2,492	0,3433	1,480
0,040	1,727	37,49	2,620	0,3170	1,263
0,044	1,777	39,67	2,748	0,2928	1,077
0,048	1,818	41,55	2,876	0,2704	0,9186
0,052	1,854	43,18	3,004	0,2497	0,7829
0,056	1,883	44,58	3,132	0,2305	0,6673
0,060	1,909	45,78			
			3,388	0,1961	0,4833
0,068	1,948	46,70	3,644	0,1666	0,3489
0,076	1,976	49,09	3,900	0,1413	0,2509
0,084	1,996	50,06	4,156	0,1196	0,1797
0,092	2,009	50,72	4,412	0,1010	0,1282
0,100	2,017	51,11	4,668	0,08516	0,09114
0,108	2,021	51,31	4,924	0,07168	0,06457
			5,180	0,06024	0,04560
0,124	2,019	51,23	5,436	0,05055	0,03211
0,140	2,009	50,72	5,692	0,04236	0,02255
0,156	1,993	49,92	5,948	0,03546	0,01580
0,172	1,973	48,92	6,204	0,02965	0,01105
0,188	1,950	47,81	6,460	0,02477	0,00771
0,204	1,926	46,61	6,716	0,02068	0,00537
0,220	1,900	45,37	6,972	0,01725	0,00374
0,236	1,873	44,10	7,228	0,01438	0,00260
0,252	1,846	42,83	7,484	0,01198	0,00180
0,268	1,819	41,57	7,740	0,00998	0,00125
0,284	1,791	40,32	7,996	0,00830	0,000866
			8,252	0,00691	0,000599
0,316	1,737	37,89	8,508	0,00575	0,000416
0,348	1,683	35,59	8,764	0,00477	0,000287
0,380	1,631	33,41	9,020	0,00397	0,000199
0,412	1,580	31,37	9,276	0,00330	0,000137
0,444	1,531	29,47	9,532	0,00274	0,0000944
0,476	1,484	27,69	9,788	0,00228	0,0000653
0,508	1,439	26,03	10,044	0,00190	0,0000454

TABELLE 4

 Die Funktion y und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi y^2$ für X.

 r in a_0 -, y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten.

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,572	1,625	33,19
0,001	0,1145	0,1647	0,636	1,523	29,15
0,002	0,3057	1,174	0,700	1,430	25,70
0,003	0,4798	2,893	0,764	1,346	22,75
0,004	0,6382	5,118	0,828	1,268	20,21
0,005	0,7827	7,698	0,892	1,197	18,01
0,006	0,9145	10,51	0,956	1,132	16,11
0,007	1,035	13,46	1,020	1,072	14,44
0,008	1,145	16,48	1,084	1,017	12,99
0,009	1,247	19,53	1,148	0,9653	11,71
0,010	1,339	22,54	1,212	0,9176	10,58
0,012	1,503	28,40	1,340	0,8319	8,696
0,014	1,643	33,91	1,468	0,7569	7,199
0,016	1,762	39,03	1,596	0,6908	5,997
0,018	1,865	43,73	1,724	0,6321	5,021
0,020	1,955	48,02	1,852	0,5797	4,222
0,024	2,101	55,47	1,980	0,5325	3,563
0,028	2,214	61,61	2,108	0,4898	3,014
0,032	2,303	66,66	2,236	0,4510	2,556
0,036	2,374	70,81	2,364	0,4156	2,171
0,040	2,431	74,23	2,492	0,3832	1,845
0,044	2,476	77,05	2,620	0,3534	1,570
0,048	2,513	79,37	2,748	0,3261	1,336
0,052	2,543	81,28	2,876	0,3008	1,137
0,056	2,568	82,84	3,004	0,2774	0,9673
0,060	2,587	84,11	3,132	0,2559	0,8227
0,068	2,615	85,94	3,388	0,2175	0,5942
0,076	2,632	87,03	3,644	0,1845	0,4278
0,084	2,640	87,56	3,900	0,1563	0,3069
0,092	2,642	87,69	4,156	0,1321	0,2193
0,100	2,639	87,50	4,412	0,1115	0,1561
0,108	2,632	87,06	4,668	0,09388	0,1107
0,124	2,611	85,64	4,924	0,07892	0,07828
0,140	2,582	83,75	5,180	0,06625	0,05515
0,156	2,548	81,56	5,436	0,05552	0,03874
0,172	2,510	79,19	5,692	0,04647	0,02714
0,188	2,471	76,74	5,948	0,03885	0,01897
0,204	2,431	74,26	6,204	0,03244	0,01310
0,220	2,390	71,77	6,460	0,02706	0,00920
0,236	2,349	69,32	6,716	0,02256	0,00640
0,252	2,308	66,91	6,972	0,01879	0,00444
0,268	2,267	64,56	7,228	0,01564	0,00307
0,284	2,226	62,27	7,484	0,01301	0,00213
0,316	2,147	57,94	7,740	0,01082	0,00147
0,348	2,071	53,90	7,996	0,00899	0,00102
0,380	1,998	50,17	8,252	0,00747	0,000701
0,412	1,928	46,72	8,508	0,00621	0,000484
0,444	1,862	43,55	8,764	0,00517	0,000336
0,476	1,798	40,63	9,020	0,00429	0,000231
0,508	1,738	37,94	9,276	0,00356	0,000159
			9,532	0,00296	0,000110
			9,788	0,00245	0,0000756
			10,044	0,00203	0,0000520

TABELLE 5

Die Werte der Parameter α und γ und der Konstante V_0 .
 α in $1/a_0^{1/2}$, γ in $1/a_0$ und V_0 in e/a_0 -Einheiten.

	α	γ	V_0
Ne	1,7810	0,69135	0,23898
Ar	2,2010	0,71150	0,25312
Kr	2,8108	0,72660	0,26397
X	3,2120	0,73300	0,26886

Lösung der mit der ursprünglichen Weizsäckerschen kinetischen Energiekorrektur erweiterten statistischen Grundgleichung (22) für Ar.

TABELLE 6

Funktion y und die radiale Dichteverteilung $D = 4\pi r^2$ für Ar nach Weizsäcker, r in a_0 , y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten.

r	y	D	r	y	D
0	0	0	0,572	0,9763	11,98
0,001	0,0394	0,0195	0,636	0,9354	11,00
0,002	0,0709	0,0631	0,700	0,8962	10,09
0,003	0,1012	0,1287	0,764	0,8588	9,269
0,004	0,1305	0,2138	0,828	0,8233	8,518
0,005	0,1587	0,3163	0,892	0,7897	7,836
0,006	0,1859	0,4342	0,956	0,7578	7,216
0,007	0,2122	0,5658	1,020	0,7275	6,651
0,008	0,2376	0,7095	1,084	0,6989	6,138
0,009	0,2622	0,8640	1,148	0,6717	5,670
0,010	0,2860	1,028	1,212	0,6460	5,243
0,012	0,3313	1,380	1,340	0,5983	4,498
0,014	0,3739	1,756	1,468	0,5552	3,873
0,016	0,4138	2,152	1,596	0,5160	3,346
0,018	0,4514	2,561	1,724	0,4803	2,899
0,020	0,4869	2,979	1,852	0,4476	2,517
			1,980	0,4175	2,190
0,024	0,5518	3,826	2,108	0,3898	1,909
0,028	0,6098	4,673	2,236	0,3641	1,666
0,032	0,6618	5,504	2,364	0,3403	1,455
0,036	0,7086	6,310	2,492	0,3182	1,272
0,040	0,7508	7,083	2,620	0,2975	1,112
0,044	0,7889	7,822	2,748	0,2782	0,9724
0,048	0,8236	8,523	2,876	0,2602	0,8505
0,052	0,8550	9,186	3,004	0,2433	0,7437
0,056	0,8836	9,812	3,132	0,2274	0,6501
0,060	0,9097	10,40			
			3,388	0,1987	0,4961
0,068	0,9554	11,47	3,644	0,1734	0,3777
0,076	0,9937	12,41	3,900	0,1511	0,2867
0,084	1,026	13,23	4,156	0,1314	0,2170
0,092	1,053	13,94	4,412	0,1141	0,1637
0,100	1,076	14,55	4,668	0,09898	0,1231
0,108	1,095	15,08	4,924	0,08570	0,09230
			5,180	0,07410	0,06900
0,124	1,126	15,92	5,436	0,06397	0,05143
0,140	1,147	16,52	5,692	0,05516	0,03824
0,156	1,161	16,93	5,948	0,04751	0,02836
0,172	1,170	17,20	6,204	0,04087	0,02099
0,188	1,175	17,35	6,460	0,03513	0,01550
0,204	1,177	17,40	6,716	0,03016	0,01143
0,220	1,176	17,38	6,972	0,02588	0,00841
0,236	1,173	17,30	7,228	0,02218	0,00618
0,252	1,169	17,17	7,484	0,01901	0,00454
0,268	1,163	17,01	7,740	0,01627	0,00333
0,284	1,157	16,81	7,996	0,01393	0,00244
			8,252	0,01191	0,00178
0,316	1,141	16,35	8,508	0,01018	0,00130
0,348	1,122	15,83	8,764	0,00870	0,000952
0,380	1,103	15,28	9,020	0,00744	0,000695
0,412	1,082	14,72	9,276	0,00635	0,000507
0,444	1,061	14,15	9,532	0,00542	0,000370
0,476	1,040	13,58	9,788	0,00463	0,000269
0,508	1,018	13,03	10,044	0,00395	0,000196

TABELLE 7

Die Werte der Parameter α und γ und der Konstante V_0 für die Lösung der Weizsäckerschen Gleichung (22) im Falle des Ar-Atoms.

α in $1/a_0^{1/2}$, γ in $1/a_0$ - und V_0 in e/a_0 -Einheiten.

	α	γ	V_0
Ar	2,1120	0,62500	0,19533

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОНОВ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА, ДОПОЛНЕННОЙ КОРРЕКЦИЕЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

П. ГОМБАШ

Резюме

Основное статистическое уравнение, дополненное коррекцией кинетической энергии, для атомов благородных газов Ne, Ar, Kr и X можно точно решить численно, далее можно определить плотность электронов — как функцию расстояния от ядра. Новая плотность в месте расположения ядра остается константной и на большом расстоянии от ядра экспоненциально убывает к нулю. Оба результата очень хорошо согласуются с результатами волновой механики и означают относительно распределения плотности по Томасу—Ферми и по Томасу—Ферми—Дираку значительное исправление, так как они на месте расположения ядра являются сингулярными и первый из них на большом расстоянии от ядра очень медленно стремится к нулю, а второй, при конечном значении плотности, не постоянно убывает к нулю. Плотность, определенная предлагаемой коррекцией, показывает улучшение и относительно вычисленной оригинальной коррекции Вейцекера, как это показано на примере атома Ar.

ÜBER DIE GRUPPIERUNG DER ELEKTRONEN NACH DER HAUPTQUANTENZAHL IN DER STATISTISCHEN THEORIE DES ATOMS

Von
P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen 2. XII. 1955.)

Auf Grund der in zwei vorangehenden Arbeiten vom Verfasser vorgenommenen Einteilung des Impulsraumes durch konzentrische Kugelflächen in Kugelschalen von gleicher Dicke wird das Paulische Besetzungsverbot durch eine neue Form des Zusatzpotentials ersetzt, das mit einem von Slater eingeführten vereinfachten Potential in einfacher Beziehung steht. Mit Hilfe dieser Beziehung lässt sich die mit Kugelflächen vorgenommene Einteilung des Impulsraumes verfeinern, wobei man dem empirischen Befund, dass die Besetzung von Zuständen mit kleiner Nebenquantenzahl gegenüber von Zuständen mit grosser Nebenquantenzahl bevorzugt wird, ohne jeder Zusatzhypothese Rechnung tragen kann.

In einer vorangehenden Arbeit¹ wurde vom Verfasser in die statistische Theorie des Atoms eine neue kinetische Energiekorrektur eingeführt, die darauf beruht, dass bei Berücksichtigung der Weizsäckerschen Korrektur die kinetische Selbstenergie² der freien Elektronen in Abzug zu bringen ist. Diese wurde auf Grund einer Einteilung des Impulsraumes berechnet, die darin besteht, dass wir in der Entfernung r vom Atomkern die Impulskugel durch konzentrische Kugelflächen vom Radius

$$p_n = np_\epsilon = n \frac{h}{2\pi r} \quad (1)$$

von Kugelschalen von der Dicke

$$p_\epsilon = \frac{h}{2\pi r} \quad (2)$$

einteilen, wo h die Plancksche Konstante bezeichnet. Die ganze Zahl n entspricht der Hauptquantenzahl und es befinden sich vom Zentrum der Impulskugel nach aussen hin fortschreitend in den aufeinander folgenden Kugelschalen die Elektronen mit der Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$

Unser Ziel ist zunächst die mittlere kinetische Energie eines Elektrons festzustellen und hieraus — ganz ähnlich wie in zwei vorangehenden Arbei-

¹ P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 127, 1953.

² Näheres hierüber findet man in den Arbeiten P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 105, 1953; 3, 127, 1953, sowie in der Arbeit P. Gombás, Ann. d. Phys. im Erscheinen.

ten³ — ein nicht-klassisches Abstossungspotential herzuleiten, das das Besetzungsverbot der energetisch tiefer liegenden vollbesetzten Elektronenzustände zu ersetzen vermag. Da dieses Abstossungspotential immer in der Schrödinger-Gleichung zur Anwendung gelangt, in der der radiale Anteil der kinetischen Selbstenergie des Elektrons schon in Betracht gezogen ist, müssen wir hier in der zu berechnenden mittleren kinetischen Energie des Elektrons den radialen Anteil der Selbstenergie in Abzug bringen.

Die mittlere kinetische Energie eines Elektrons in der n -ten Kugelschale, d. h. eines Elektrons mit der Hauptquantenzahl n beträgt

$$\frac{1}{2m} \left(p_{n-1} + \frac{1}{2} p_e \right)^2.$$

Die mittlere kinetische Selbstenergie des Elektrons in der n -ten Kugelschale wird also⁴

$$u_s = \frac{1}{2m} \left(p_{n-1} + \frac{1}{2} p_e \right)^2 - \frac{1}{2m} p_{n-1}^2. \quad (3)$$

Der radiale Anteil dieser Energie beträgt⁵ $\frac{1}{3} u_s$. Man erhält also für die durch den radialen Anteil der kinetischen Selbstenergie reduzierte mittlere kinetische Energie eines Elektrons in der n -ten Kugelschale

$$u = \frac{2}{3} \frac{1}{2m} \left(p_{n-1} + \frac{1}{2} p_e \right)^2 + \frac{1}{3} \frac{1}{2m} p_{n-1}^2. \quad (4)$$

Hier stellt das erste Glied auf der rechten Seite den azimutalen und das zweite den durch die Selbstenergie reduzierten radialen Anteil der mittleren kinetischen Energie des Elektrons in der n -ten Kugelschale dar. Mit Rücksicht auf (1) lässt sich u in folgender Form schreiben

$$u = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{2}{3} \left(n - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{3} (n-1)^2 \right] \frac{1}{r^2} = \frac{1}{2} e^2 a_0 \left[\frac{2}{3} \left(n - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{3} (n-1)^2 \right] \frac{1}{r^2},$$

wo e die positive Elementarladung und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet. u ist die Mindestenergie, die man dem Elektron zuführt

³ P. Gombás, ZS. f. Phys. **113**, 164, 1941 und Acta Phys. Hung. **1**, 285, 1952.

⁴ Man vgl. hierzu P. Gombás, Acta Phys. Hung. **3**, 105, 1953; **3**, 127, 1953, weiterhin die Arbeit P. Gombás, Ann. d. Phys. im Erscheinen.

⁵ Man vgl. hierzu P. Gombás, Ann. d. Phys. im Erscheinen sowie die voranstehende Arbeit des Verfassers im vorliegenden Heft.

nuss, um es in der n -ten Kugelschale, d. h. in einem Quantenzustand mit der Hauptquantenzahl n unterzubringen.

Dies bedeutet, dass auf das Elektron, falls man es in einem Quantenzustand mit der Hauptquantenzahl n unterbringen will, zufolge des Paulischen Besetzungsverbot der energetisch tiefer liegenden vollbesetzten Quantenzustände das nicht-klassische Abstossungspotential

$$P = -\frac{1}{2}ea_0\left[\frac{2}{3}\left(n - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{3}(n-1)^2\right]\frac{1}{r^2} \quad (6)$$

wirkt. Dieses Potential hat eine ganz ähnliche Bedeutung wie die in zwei früheren Arbeiten⁶ hergeleiteten Zusatzpotentiale F_i und G_i . Das Potential P gibt jedoch eine weniger gute Näherung als die Potentiale F_i und G_i , wie dies auch in der Abhängigkeit von r zum Ausdruck kommt, als eine natürliche Folge der zugrunde gelegten groben Annahmen.

Energieniveaus von Atomen können gerade so wie im Falle der Zusatzpotentiale F_i und G_i in der Weise berechnet werden, dass man das elektrostatische Potential V des Atoms durch das Zusatzpotential P ergänzt, d. h. der Berechnung das modifizierte Potential

$$\Phi = V + P \quad (7)$$

zugrunde legt, wodurch man von der Orthogonalisierung der Eigenfunktion auf die energetisch tiefer liegenden Elektronenzustände frei wird. Dies bedeutet, dass man im modifizierten Potential Φ den energetisch absolut tiefsten Zustand des Elektrons zu bestimmen hat.

Wir wollen nun Φ mit dem von Slater⁷ eingeführten Potential vergleichen, das den von ihm angegebenen vereinfachten Eigenfunktionen zugrunde liegt. Dieses hat folgende Gestalt

$$\Phi_s = \frac{(Z - \gamma)e}{r} - \frac{1}{2}ea_0 \frac{n^*(n^* - 1)}{r^2}, \quad (8)$$

wo Z die Ordnungszahl, γ eine Abschirmungskonstante und n^* eine effektive Hauptquantenzahl bezeichnet. Die Werte von n^* sind in der Tabelle 1 angegeben, bezüglich γ verweisen wir auf die Originalarbeit. Das erste Glied auf der rechten Seite von (8) ist der elektrostatische Anteil des Potentials, dem in (7) V entspricht, das zweite Glied auf der rechten Seite in (8), das ein Abstossungspotential darstellt, entspricht dem Abstossungspotential P in (7). Da beide auf

⁶ P. Gombás, ZS. f. Phys. **118**, 164, 1941 und Acta Phys. Hung. **1**, 285, 1952.

⁷ J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

dieselbe Weise von r abhängen, können wir die beiden Glieder sehr einfach vergleichen. Hierzu schreiben wir P in derselben Gestalt wie das entsprechende Slatersche Glied, wir schreiben also

$$P = -\frac{1}{2}ea_0 \frac{n'(n'-1)}{r^2}, \quad (9)$$

d. h. wir setzen

$$n'(n'-1) = \frac{2}{3} \left(n - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{3} (n-1)^2. \quad (10)$$

Hieraus ergibt sich

$$n' = \frac{1}{2} + \left(n^2 - \frac{4}{3}n + \frac{3}{4} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Wir können nun n' ebenfalls als eine effektive Hauptquantenzahl betrachten und diese mit der Slaterschen effektiven Hauptquantenzahl n^* vergleichen. Die aus (11) für die verschiedenen Werte der wahren Hauptquantenzahl n berechneten Werte für n' sind zusammen mit n^* in der Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 1

Wahre Hauptquantenzahl	1	2	3	4	5	6
Effektive Hauptquantenzahl n'	1,15	1,94	2,90	3,88	4,87	5,84
Slatersche effektive Hauptquantenzahl n^*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Wie aus einem Vergleich der effektiven Hauptquantenzahlen n' und n^* zu sehen ist, stimmen diese bis zu $n = 4$ sehr gut überein, für $n \geq 5$ ist n' bedeutend grösser als n^* . Letzteres ist auf zwei Ursachen zurückzuführen. Erstens dürfte für grosse n , d. h. für schwere Atome der elektrostatische Anteil des Slaterschen Näherungspotentials Φ_s — zufolge der mit wachsendem n zunehmenden Unbestimmtheit der Abschirmungskonstante γ — mit einem Fehler behaftet sein, der durch das Abstossungsglied kompensiert wird, was bedeutet, dass mit wachsendem n eine entsprechende Ungenauigkeit in den Werten von n^* auftritt. Zweitens ist der Unterschied zwischen n' und n^* darauf zurückzuführen, dass in unserem Abstossungspotential dem Umstand, dass die Besetzung von Elektronenzuständen mit grosser Hauptquantenzahl und kleiner Nebenquantenzahl gegenüber von Zuständen mit kleiner Hauptquantenzahl und grosser Nebenquantenzahl bevorzugt wird, nicht Rechnung getragen wird, während dies bei Slater durch eine mit wachsendem n steigende Reduktion von n^* gegenüber n berücksichtigt ist.

Wenn man nun annimmt, dass die Slaterschen n^* -Werte richtig sind, so lässt sich der ganze Gedankengang umdrehen und man kann dann hiervon

ausgehend auf die Einteilung des Impulsraumes weitere Schlüsse ziehen. Für die Werte $n = 1, 2, 3$ und 4 , für die n^* mit n' gut übereinstimmt, sind die Kugelflächen, mit denen der Impulsraum auf Grund der Slaterschen effektiven Hauptquantenzahlen n^* eingeteilt werden kann, praktisch dieselben wie die eingangs von uns gewählten, deren Radien durch (1) gegeben sind. Für $n > 4$ werden jedoch bei Zugrundelegung der Slaterschen n^* -Werte die von uns

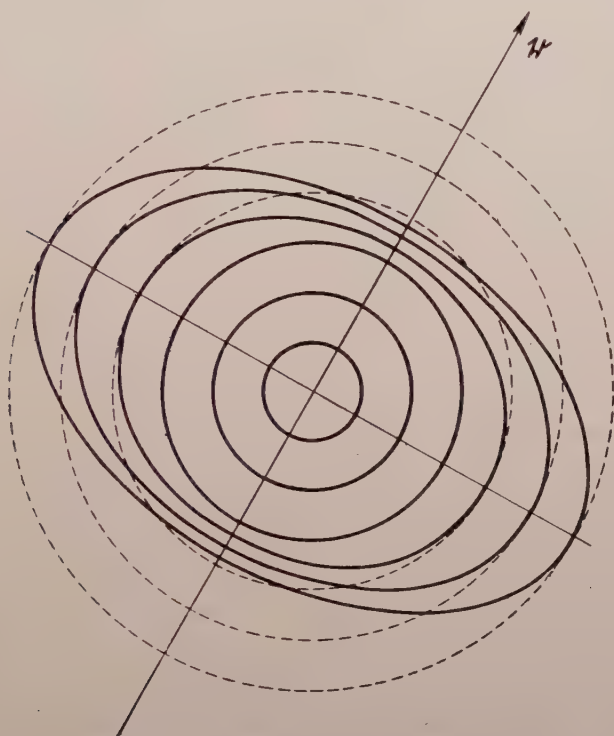


Fig. 1. Zur Einteilung des Impulsraumes.

gewählten Kugelflächen abgeändert. Aus dem Anwachsen der Differenz $n' - n^*$ mit wachsendem n folgt, dass sich die Impulskugelschalen für $n > 4$ mit wachsendem n verschmälern. Eine Verschmälerung in Richtung des azimuthalen Impulses kann jedoch nicht stattfinden, da für einen vorgegebenen Wert der Nebenquantenzahl l die azimuthale Impulskomponente am Ort r durch die Bedingung

$$r p_l = \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \quad (12)$$

festgelegt ist, wo wir gemäss dem üblichen Kompromiss zwischen der Wellenmechanik und der halbklassischen Betrachtungsweise $[l(l+1)]^{1/2}$ durch $l + \frac{1}{2}$ ersetzen. Aus (12) folgt

$$p_l = \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi r}$$

$$(l = 0, 1, 2 \dots).$$

p_l ist also der algebraische Mittelwert der Radien (1) der von uns gewählten Kugelschalen; in Richtung des azimuthalen Impulses kann demnach eine Verschmä-

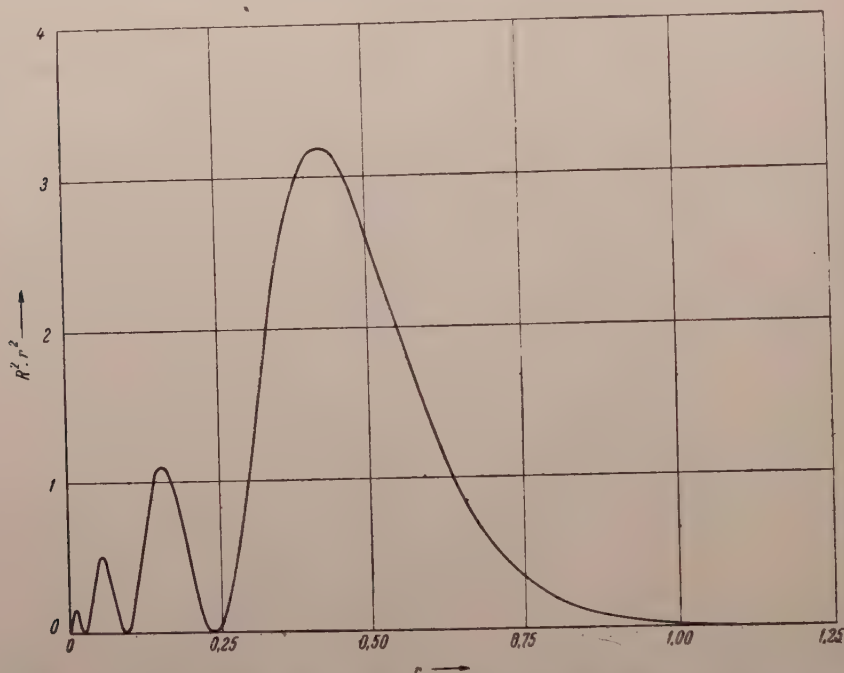


Fig. 2. Verlauf des Quadrates der mit r multiplizierten radialen Eigenfunktion des 4s-Zustand für Hg nach Hartree; r in a_0 , $R^2 r^2$ in $\frac{1}{a_0}$ -Einheiten.

lerung der Kugelschalen, d. h. eine Kürzung der Radien der Kugelflächen (keinesfalls vorgenommen werden. Eine Verschmälerung der Impulskugelschale kann daher nur in Richtung der radialen Impulskomponente stattfinden. Bei Zugrundelegung der Slaterschen effektiven Hauptquantenzahl n^* werden also oberhalb $n = 4$ die Impulskugelflächen in der radialen Richtung abgeplattet und zwar umso stärker je grösser n ist. Die Verhältnisse sind ohne Rücksicht auf quantitative Zusammenhänge schematisch in Fig. 1 dargestellt, in dem entlang eines Meridians ein Querschnitt der Impulskugel und der einteilenden Kugelflächen, bzw. abgeplatteten Kugelflächen veranschaulicht ist. Das Slatersche Abstossungspotential ist dann als ein entsprechender Mittelwert in den abgeplatteten Kugelschalen zu betrachten.

Diese Impulsraumeinteilung entspricht dem empirischen Befund, dass die Besetzung von Elektronenzuständen mit kleiner Nebenquantenzahl gegenüber von Zuständen mit grosser Nebenquantenzahl bevorzugt wird.

Die Ursache dessen dürfte darin zu suchen sein, dass für eine vorgegebene Hauptquantenzahl die radialen Teile der Eigenfunktionen von Quantenzu-

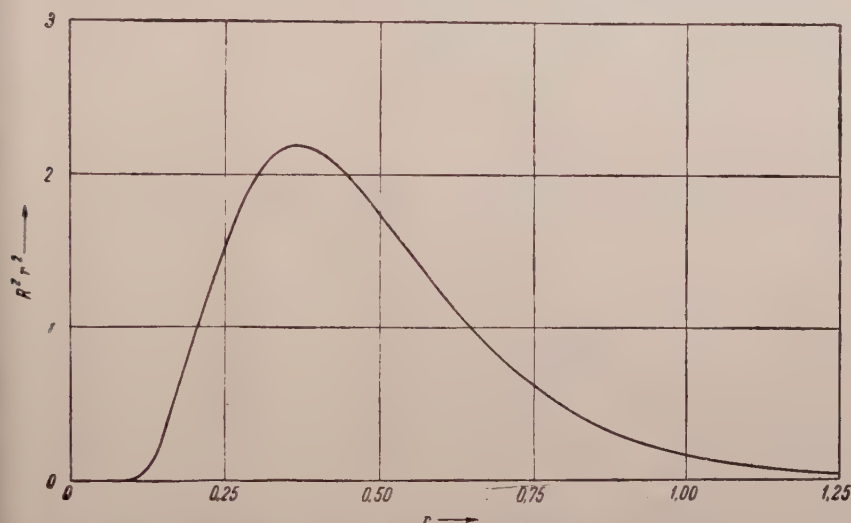


Fig. 3. Verlauf des Quadrates der mit r multiplizierten radialen Eigenfunktion des $4f$ -Zustandes für Hg nach Hartree. r in a_0 , $R^2 r^2$ in $\frac{1}{a_0}$ -Einheiten.

ständen mit kleiner Nebenquantenzahl im Verhältnis zu Zuständen mit grosser Nebenquantenzahl also z. B. für die Zustände $4s$ und $4f$ eines Atoms einen wesentlichen Unterschied aufweisen. Das Quadrat des mit r multiplizierten radialen Teils R der Eigenfunktion dieser Zustände für das Hg-Atom⁸ als Funktion von r ist in den Figuren 2 und 3 veranschaulicht. Während im Falle des $4s$ -Zustandes — zufolge der Orthogonalitätsbedingungen des radialen Anteils der $4s$ -Eigenfunktion auf die radialen $1s$ -, $2s$ - und $3s$ -Eigenfunktionen — im inneren des Atoms Nebenmaxima auftreten, ist dies beim $4f$ -Zustand nicht der Fall, da dies der energetisch tiefste f -Zustand ist. Zufolge dieser Nebenmaxima besitzt das Elektron im $4s$ -Zustand im inneren des Atoms eine bedeutend grössere Aufenthaltswahrscheinlichkeit als im $4f$ -Zustand. Hieraus folgt, dass die Energie des $4s$ -Zustandes tiefer liegt als die des $4f$ -Zustandes, d. h. dass die Besetzung des $4s$ -Zustandes gegenüber der des $4f$ -Zustandes bevorzugt wird. Dies kommt sehr anschaulich in der in Fig. 1 dargestellten Impulsraumeinteilung zum Ausdruck.

⁸ Nach D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 210, 1935.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass einerseits durch das von Slater eingeführte und dem empirischen Befund angepasste Näherungspotential (8) unsere in zwei vorangehenden Arbeiten vorgenommene Impulsraumeinteilung gut unterstützt wird und andererseits mit Hilfe des Slaterschen Potentials die Impulsraumeinteilung weiter verfeinert werden kann und zwar in einer Weise, die der Bevorzugung der Besetzung von Elektronenzuständen mit kleiner Nebenquantenzahl gegenüber von Zuständen mit grosser Nebenquantenzahl ohne Zusatzhypothesen Rechnung trägt.

О ГРУППИРОВКЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ГЛАВНОМУ КВАНТОВОМУ ЧИСЛУ В ТЕОРИИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА

П. ГОМБАШ

Резюме

На основе разделения фазового пространства импульсов равноотстоящими концентрическими сферическими поверхностями, предположенными в двух предыдущих работах автора, заменяется правило заполнения Паули некоторой новой формой дополнительного потенциала, которая находится в простом соотношении с упрощенным потенциалом, введенным Слэтером. С помощью этого соотношения разделение фазового пространства импульсов сферическими поверхностями можно сделать более тонким, итак, безо всякой дополнительной гипотезы объясняется экспериментальный факт, что заполнение состояний с большими главными квантовыми числами и малыми орбитальными квантовыми числами более выгодно, чем заполнение состояний с малыми главными квантовыми числами и большими орбитальными квантовыми числами.

ÜBER DIE WECHSELWIRKUNG VON SCHWEREN ATOMKERNEN MIT NUCLEONEN

Von
P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen : 5. XII. 1955.)

Es wird gezeigt, dass man auf Grund der statistischen Betrachtungsweise die Wechselwirkung eines schweren Kerns mit einem Nucleon durch ein Potential darstellen kann. Dieses Potential wird von *Kisdi* in der nachfolgenden Arbeit zur Berechnung einiger Konstanten des ²⁰⁸₈₂ Pb Kerns herangezogen.

In einigen früheren Arbeiten¹ des Verfassers wurde auf Grund der statistischen Theorie des Atoms die Wechselwirkung zwischen Elektronen und einem elektronenreichen Atomrumpf mit abgeschlossenen Elektronenschalen untersucht und gezeigt, dass man das aus dem Pauli-Prinzip resultierende Besetzungsverbot der energetisch tiefer liegenden Quantenzustände des Rumpfes durch ein nicht-klassisches Abstossungspotential, das sogenannte Zusatzpotential ersetzen kann. An Stelle des elektrostatischen Potentials tritt dann das modifizierte Potential, das sich aus dem elektrostatischen Potential und dem Zusatzpotential additiv zusammensetzt. Mit Hilfe des modifizierten Potentials konnte die Energie von Valenzelektronenzuständen der Alkali- und Erdalkalimetalle sehr einfach berechnet, sowie eine Theorie der Alkali- und Erdalkalimetalle entwickelt werden, die die wichtigsten strukturunempfindlichen Eigenschaften dieser Metalle in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erklären imstande ist.

Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel dieses zur Berechnung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und einem schweren Atomrumpf mit abgeschlossenen Elektronenschalen entwickelte Verfahren auf die Berechnung der Wechselwirkung zwischen Nucleonen und einem schweren Atomkern mit «abgeschlossenen Schalen» zu übertragen. Dies kann auf Grund des statistischen Modells des Atomkerns folgendermassen geschehen.

In dem in einigen vorangehenden Arbeiten² des Verfassers entwickelten statistischen Kernmodell wurde angenommen, dass den Kern Austauschkräfte vom Majoranaschen Typ zusammenhalten. Aus diesem Modell ergeben

¹ P. Gombás, ZS. f. Phys. **113**, 164, 1941; Acta Phys. Hung. **1**, 285, 1952; man vgl. auch P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 150 ff.; Springer, Wien, 1949.

² P. Gombás, Acta Phys. Hung. **1**, 329, 1952; **2**, 223, 1952; Ann. d. Phys. (6) **10**, 253, 1952; (6) **12**, 155, 1953; Nature **170**, 362, 1952; **171**, 979, 1953; P. Gombás, E. Mágori, B. Molnár u. É. Szabó, Acta Phys. Hung. **4**, 267, 1954; Ann. d. Phys. (6) **16**, 93, 1955.

sich, bei Zuziehung nur eines einzigen empirischen Parameters, die Kernenergien und die Kernradien in befriedigender Übereinstimmung mit den empirischen Werten. Wir legen im folgenden dieses Modell zugrunde, ohne jedoch den vom der gegenseitigen Entfernung der Nucleonen abhängigen Anteil der zwischen den Nucleonen wirkenden Kraft zu spezialisieren; es wird nur vorausgesetzt, dass diese eine mit wachsender gegenseitiger Entfernung der Nucleonen rasch abklingende Funktion ist.

Während im Atom die Bindung der Elektronen durch elektrostatische Kräfte entsteht, die man aus einem Potential herleiten kann — wodurch die Rechnungen sehr vereinfacht werden — sind im zugrunde gelegten Kernmodell die Nucleonen durch Austauschkräfte gebunden, die kein Potential besitzen. Es soll hier nun zunächst gezeigt werden, dass man auch die Austauschkräfte mit gewissen Vernachlässigungen näherungsweise durch ein Potential darstellen kann.

Die Austauschenergie des Atomkerns, die aus der Neutron-Proton, Neutron-Neutron und Proton-Proton Wechselwirkung resultiert, wird bzw. durch die folgenden Ausdrücke dargestellt

$$E_A^{np} = -4\alpha \int f(\omega_n, \omega_p) dv, \quad (1)$$

$$E_A^{nn} = -\alpha \int f(\omega_n, \omega_n) dv, \quad (2)$$

$$E_A^{pp} = -\alpha \int f(\omega_p, \omega_p) dv, \quad (3)$$

wo

$$\omega_n = \beta \varrho_n^{1/3} \quad \text{und} \quad \omega_p = \beta \varrho_p^{1/3} \quad (4)$$

ist; hier bezeichnen α und β Konstanten und f eine vom zugrunde gelegten Kräftetyp abhängige Funktion. Näheres bezüglich α , β und f ist in einigen vorangehenden Arbeiten zu finden³. Es sei hervorgehoben, dass für einen bestimmten Kräftetyp f eine nur von ω_n und ω_p , bzw. durch diese Größen eine nur von den Nucleonendichten ϱ_n , bzw. ϱ_p abhängige Funktion ist.

Wir wollen nun einen schweren Kern mit abgeschlossenen Nucleonenschalen mit der Neutronendichte ϱ_n und der Protonendichte ϱ_p in Betracht ziehen und die Änderung der Austauschenergie untersuchen, die entsteht, wenn sich an den Kern eine kleine Anzahl von Neutronen mit der Dichte $\delta\varrho_n$ anlagert. Hierbei sei vorausgesetzt, dass durch die hinzukommenden Neutronen der ursprüngliche Kern nicht deformiert wird, dass also im ursprünglichen Kern die Neutronendichte ϱ_n unverändert bleibt. Bei Vernachlässigung von Gliedern, die von zweiter und höherer Ordnung klein sind, erhält man für die Änderung der Austauschenergie

³ P. Gombás, Acta Phys. Hung. 1, 329, 1952; 2, 223, 1952; P. Gombás, E. Mágori, B. Molnár u. É. Szabó, Acta Phys. Hung. 4, 267, 1954.

$$\begin{aligned} \delta(E_A^{np} + E_A^{nn}) &= - \int \left[4\alpha \frac{\partial f(\omega_n, \omega_p)}{\partial \omega_n} + \alpha \frac{\partial f(\omega_n, \omega_n)}{\partial \omega_n} \right] \frac{\partial \omega_n}{\partial \varrho_n} \delta \varrho_n dv = \\ &= - \int \left[4\alpha \frac{\partial f(\omega_n, \omega_p)}{\partial \omega_n} + \alpha \frac{\partial f(\omega_n, \omega_n)}{\partial \omega_n} \right] \frac{\beta^3}{3\omega_n^2} \delta \varrho_n dv = - \int U_n \delta \varrho_n dv. \end{aligned} \quad (5)$$

Wie man aus diesem Ausdruck sieht, kann man

$$U_n = - \frac{\alpha \beta^3}{3\omega_n^2} \left[4 \frac{\partial f(\omega_n, \omega_p)}{\partial \omega_n} + \frac{\partial f(\omega_n, \omega_n)}{\partial \omega_n} \right] \quad (6)$$

als die potentielle Energie eines Neutrons in einem Austausch-Potentialfeld betrachten, das vom ursprünglichen Kern auf Neutronen wirkt.

Auf genau dieselbe Weise erhält man für die potentielle Energie eines Protons im Austausch-Potentialfeld, das durch die Kernkräfte des ursprünglichen Kerns auf Protonen wirkt

$$U_p = - \frac{\alpha \beta^3}{3\omega_p^2} \left[4 \frac{\partial f(\omega_n, \omega_p)}{\partial \omega_p} + \frac{\partial f(\omega_p, \omega_p)}{\partial \omega_p} \right]. \quad (7)$$

Es sei hier betont, dass U_p aus den Kernkräften resultiert, denn U_p stellt nicht die gesamte potentielle Energie eines Protons dar, da zwischen den Protonen noch elektrostatische Coulombsche Kräfte wirken, aus denen für ein Proton am Ort r die elektrostatische potentielle Energie

$$U_c = e^2 \int \frac{\varrho_p(r')}{|r - r'|} dv' \quad (8)$$

resultiert, wo e die positive Elementarladung bezeichnet.

Ausserdem ergibt sich bei Protonen noch ein weiterer Energieanteil aus der zufolge der Coulombschen Wechselwirkung entstehenden Austauschwechselwirkung der Protonen. Dieser Potentialanteil ist jedoch sehr klein und kann vernachlässigt werden.

An Stelle der elektrostatischen potentiellen Energie eines Elektrons in der Atomhülle tritt beim Atomkern die potentielle Energie eines Neutrons U_n , bzw. die potentielle Energie eines Protons $U_p + U_c$.

Die modifizierte potentielle Energie eines Neutrons, bzw. Protons setzt sich aus diesen Energien und aus den Energien zusammen, die aus den Zusatzpotentialen resultieren. Ganz analog zu den Atomen sind die aus den Zusatzpotentialen resultierenden Zusatzenergien⁴ die maximalen Fermi-Energien für

⁴ Beim Kern ist es — im Gegensatz zur Atomhülle — zweckmässig statt den Potentialen die potentielle Energie eines Nucleons einzuführen. Wir führen also hier statt dem Zusatzpotential die Zusatzenergie und weiter unten statt dem modifizierten Potential die modifizierte potentielle Energie eines Nucleons ein.

Neutronen und Protonen. Man hat also für die Zusatzenergie eines Neutrons bzw. Protons

$$W_n = \frac{5}{3} \kappa_k \varrho_n^{2/3} = \frac{5}{3} \cdot \frac{\kappa_k}{\beta^2} \omega_n^2 \quad \text{und} \quad W_p = \frac{5}{3} \kappa_k \varrho_p^{2/3} = \frac{5}{3} \cdot \frac{\kappa_k}{\beta^2} \omega_p^2 \quad (9)$$

mit

$$\kappa_k = \frac{3}{40} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{M}, \quad (10)$$

wo h die Plancksche Konstante und M die Nucleonenmasse bezeichnet.

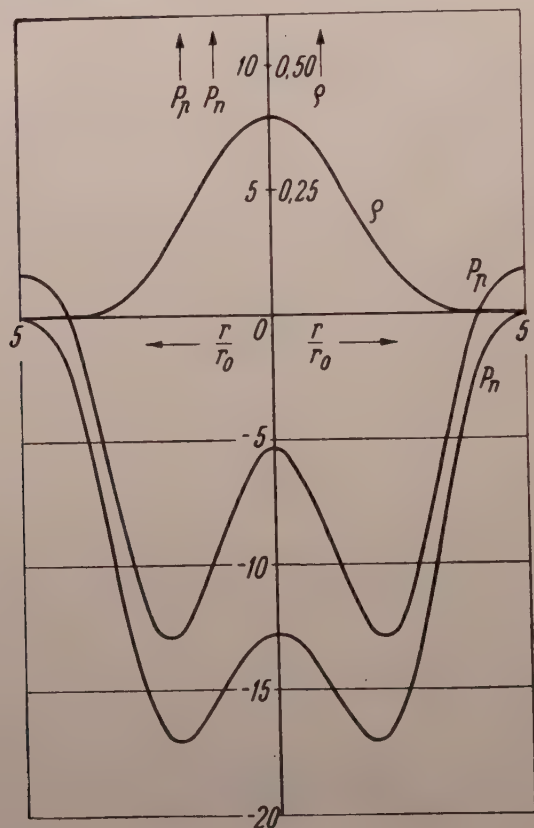


Fig. 1. P_n , P_p und die Nucleondichte ϱ als Funktionen von r/r_0 für den Kern $A = 16$ ($N = Z = 8$) im Falle der Wechselwirkung (13) zwischen den Nucleonen. P_n und P_p in MeV und ϱ in $1/r_0^3$ -Einheiten; $r_0 = 1,355 \cdot 10^{-13}$ cm.

Für die modifizierte potentielle Energie eines Neutrons, bzw. Protons ergibt sich also

$$P_n = U_n + W_n, \quad (11)$$

$$P_p = U_p + U_c + W_p. \quad (12)$$

Geradeso wie sich das modifizierte Potential für Elektronen in der Atomhülle zur Berechnung der Valenzelektronenzustände von Alkali- und Erdalkaliatome

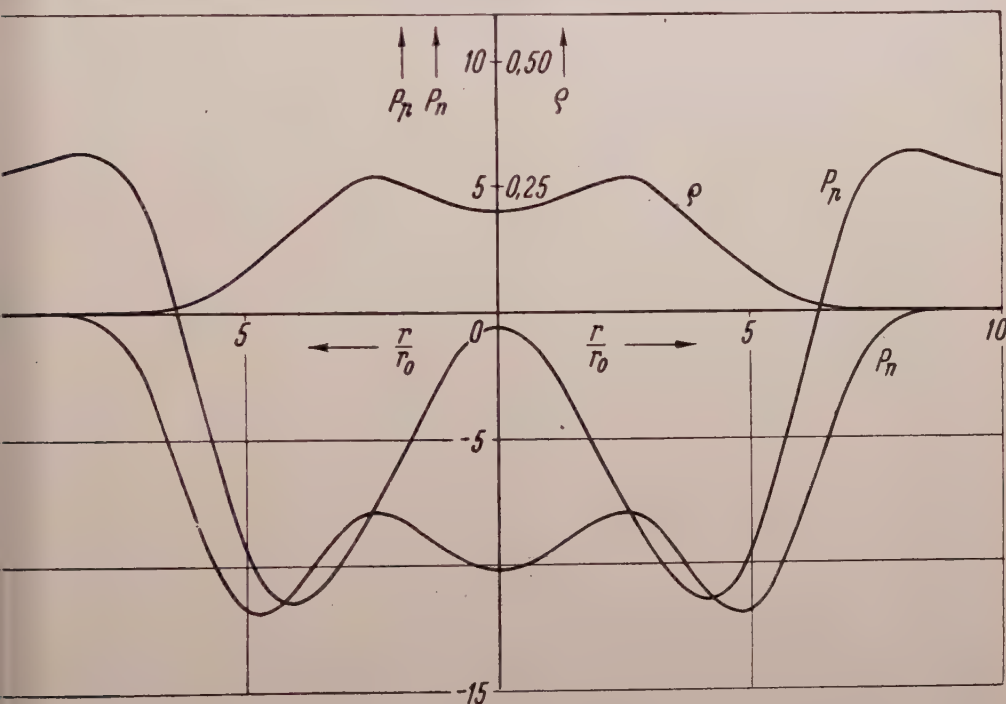


Fig. 2. P_n , P_p und die Nucleondichte ρ als Funktionen von r/r_0 für den Kern $A = 118$ ($N = 68$, $Z = 50$) im Falle der Wechselwirkung (13) zwischen den Nucleonen. P_n und P_p in MeV- und ρ in $1/r_0^3$ -Einheiten; $r_0 = 1,355 \cdot 10^{-13}$ cm.

anwenden lässt, kann man versuchen P_n und P_p bei der Berechnung der Zustände solcher Neutronen und Protonen zugrunde zu legen, die sich in einem Kern-Rumpf mit abgeschlossenen Neutronen- und Protonenschalen bewegen.

Die modifizierte potentielle Energie P_n und P_p als Funktion von der Entfernung vom Kernmittelpunkt r ist in den Figuren 1, 2 und 3 für den leichten Kern $A = 16$ ($N = 8$, $Z = 8$) für den mittelschweren Kern $A = 118$ ($N = 68$, $Z = 50$) und für den schweren Kern $A = 208$ ($N = 126$, $Z = 82$) graphisch dargestellt. Bei diesen Kernen besitzen im Falle der Kerne $A = 16$ ($N = 8$, $Z = 8$) und $A = 208$ ($N = 126$, $Z = 82$) sowohl die Neutronen als die Protonen und im Falle des Kerns $A = 118$ ($N = 68$, $Z = 50$) die Protonen abgeschlossene Schalen.

Die in den Figuren dargestellten modifizierten potentiellen Energien wurden auf Grund einer vorangehenden Arbeit⁵ für den Fall berechnet, dass

⁵ P. Gombás, E. Mágóri, B. Molnár u. É. Szabó, Acta Phys. Hung. 4, 267, 1954.

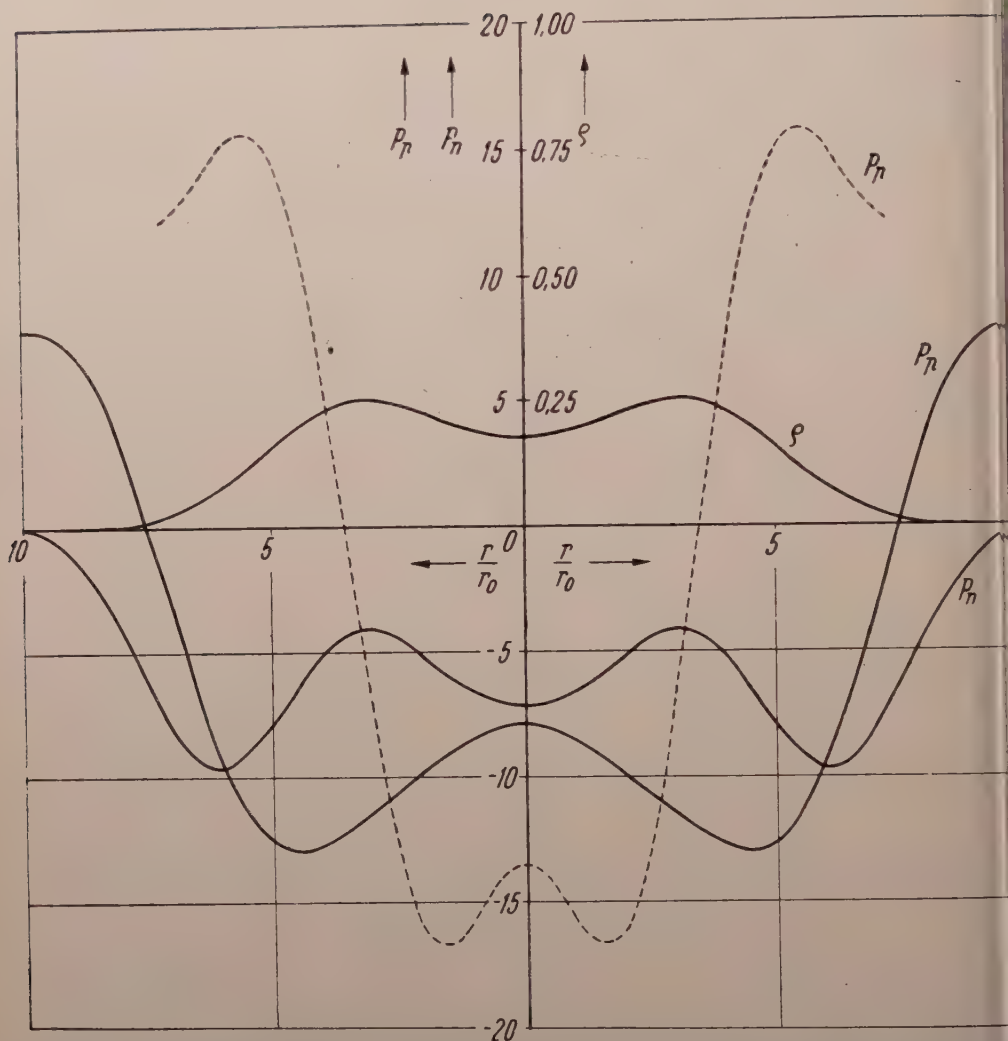


Fig. 3. P_n , P_p und die Nucleondichte ρ als Funktionen von r/r_0 für den Kern $A = 208$ ($N = 126$, $Z = 32$) im Falle der Wechselwirkung (13) zwischen den Nucleonen (ausgezogene Kurven). Weiterhin P_p als Funktion von r/r_0 für eine Gaussche Verteilung der Protonen für denselben Kern (gestrichelte Kurve); $r_0 = 1,355 \cdot 10^{-13}$ cm.

zwischen den Nucleonen eine Wechselwirkungsenergie von der Form

$$J = -\varepsilon e^{-|r-r'|/r_0} \quad (13)$$

besteht, wo r und r' die Ortsvektoren der beiden Nucleonen sind und ε sowie r_0 Konstanten bezeichnen, bezüglich der wir auf die zitierte Arbeit verweisen. Die Dichteverteilung der Nucleonen, die man mit dieser Wechselwirkung für das statistische Kernmodell erhält⁶, ist in dem oberen Teil der Figuren darge-

⁶ P. Gombás, E. Mágóri, B. Molnár u. É. Szabó, Acta Phys. Hung. 4, 267, 1954.

stellt. Zwischen der Dichteverteilung der Neutronen und Protonen wurde nur insofern ein Unterschied gemacht, als die Anzahl der Neutronen und der Protonen im Kern verschieden ist. Dies bedeutet, dass man aus den angegebenen Dichteverteilungen der Nucleonen die Dichteverteilung der Neutronen durch Multiplikation mit N/A und die der Protonen durch Multiplikation mit Z/A erhält, wo N die Anzahl der Neutronen, Z die Anzahl der Protonen und $A = N + Z$ die Massenzahl des Kerns bezeichnet.

Die empirische Abtrennungsenergie eines Neutrons und eines Protons, sowie deren relative Lage zeigen für die verschiedenen Kerne starke Schwankungen. Im allgemeinen liegt jedoch die Abtrennungsenergie eines Neutrons tiefer als die eines Protons. Dementsprechend sollte man erwarten, dass gemäss der statistischen Behandlungsweise P_n im Mittel tiefer verläuft als P_p . Dies ist bei dem leichten Kern $A = 16$ ($N = 8$, $Z = 8$) und bei dem mittelschweren Kern $A = 118$ ($N = 68$, $Z = 50$) tatsächlich der Fall. Bei dem schweren Kern $A = 208$ ($N = 126$, $Z = 82$) verläuft jedoch P_p im Mittel tiefer als P_n . Hieraus ergibt sich im Gegensatz zum experimentellen Befund, dass für diesen Kern und im allgemeinen für schwere Kerne die auf diese Weise auf Grund des statistischen Kernmodells berechnete Abtrennungsenergie eines Protons ihrem Betrag nach grösser ist als die eines Neutrons, was in den meisten Fällen mit dem experimentellen Befund in Widerspruch steht.

Die Ursache dessen, dass für schwere Kerne P_n im Mittel tiefer verläuft als P_p , ist darauf zurückzuführen, dass bei schweren Kernen im Gegensatz zu den leichten und mittelschweren die Anzahl der Protonen bedeutend kleiner ist als die der Neutronen. Demzufolge wird für diese Kerne die in P_p eingehende positive Zusatzenergie W_p bedeutend kleiner als die in P_n eingehende ebenfalls positive Zusatzenergie W_n , demzufolge für diese Kerne P_p tiefer verläuft als P_n .

Der hieraus in den meisten Fällen sich ergebende Widerspruch mit der Erfahrung kann folgendermassen beseitigt werden. Alle unsere Berechnungen haben wir mit den statistisch festgestellten Dichteverteilungen durchgeführt, wo die Neutronen- und Protonenverteilung als gleich vorausgesetzt wurden und zwischen diesen nur insofern ein Unterschied besteht, als die Anzahl der Neutronen von denen der Protonen verschieden ist. Wenn man nun auf Grund der neueren experimentellen Feststellungen annimmt, dass die Verteilung der Neutronen und Protonen beträchtlich verschieden ist und die Protonen sich vorwiegend im Inneren des Kerns aufhalten, so verschwindet der Widerspruch. Die Mulde der modifizierten potentiellen Energie P_p wird dann zwar noch etwas weiter vertieft, aber zugleich ganz beträchtlich verschmälert (man vgl. Fig. 3, gestrichelte Linie), was zu einer bedeutenden Erhöhung der Energie des in dieser Mulde gebundenen Protons führt, wodurch die richtige Reihenfolge der Neutronen- und Protonenenergieniveaus auch für schwere Kerne hergestellt werden kann.

In der nachfolgenden Arbeit wurden von *Kisdi* bei Voraussetzung einer skalaren Yukawaschen Wechselwirkung zwischen den Nucleonen auf Grund der modifizierten potentiellen Energien P_n und P_p für den Kern $^{208}_{82}\text{Pb}$ Berechnungen durchgeführt.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТЯЖЕЛЫХ ЯДЕР С НУКЛЕОНАМИ

П. ГОМБАШ

Резюме

В статье показывается, что применением статистического метода взаимодействия тяжелых ядер с нуклеонами можно осуществить с помощью одного потенциала. В одной из своих работ Кишди использует этот потенциал для вычисления некоторых постоянных ядер $^{208}_{82}\text{Pb}$.

DIE THEORETISCHE BESTIMMUNG EINIGER KONSTANTEN DES KERNES $^{208}_{82}\text{Pb}$ AUF GRUND DES STATISTISCHEN KERNMODELLS

Von
D. KISDI

FORSCHUNGSGRUPPE FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE
DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen: 8. XII. 1955.)

Mit Hilfe des in der vorangehenden Arbeit von Gombás hergeleiteten modifizierten Potentials für die Wechselwirkung eines schweren Kernes mit Nukleonen wurden die Bindungsenergie des letzten Neutrons des Kernes $^{209}_{82}\text{Pb}$ und des letzten Protons des Kernes $^{209}_{83}\text{Bi}$, ferner der Wirkungsquerschnitt für die Streuung thermischer Neutronen am Kern $^{208}_{82}\text{Pb}$ und die Halbwertszeit des β -Zerfalls des Kernes $^{209}_{82}\text{Pb}$ bestimmt. Für diese Konstanten wurden die folgenden Ergebnisse erhalten: $E_n = -2,65$ MeV, $E_p = -7,75$ MeV, $\sigma = 6,19$ barn und $T = 2,94$ h. Die berechneten und die empirischen Werte zeigen in allen vier Fällen eine grössensordnungsmässig gute Übereinstimmung.

1. Einleitung

Als Grundlage der vorliegenden Arbeit dient das Wechselwirkungspotential zwischen den aus abgeschlossenen Nukleonenschalen aufgebauten Atomkernen und den Nukleonen, das von Gombás in der hier vorangehenden Arbeit [1] mit Hilfe des statistischen Kernmodells bestimmt wurde. Mit Hilfe dieses Wechselwirkungspotentials seien nun mehrere für die Atomkerne charakteristischen Daten ermittelt. Die ausführlichen Berechnungen sollen an Hand des Kernes $^{208}_{82}\text{Pb}$ durchgeführt werden, der aus acht abgeschlossenen Neutronenschalen und sieben abgeschlossenen Protonenschalen besteht.

Das Wechselwirkungspotential zwischen einem aus abgeschlossenen Nukleonenschalen bestehenden Kern und einem Neutron lässt sich in zwei Teile zerlegen. Das sich im Kernfeld bewegende Neutron gerät mit den einzelnen Nukleonen des Kernes infolge der Yukawaschen Kräfte in Wechselwirkung. Diese Wechselwirkungen können in ein Wechselwirkungspotential V_n zusammengefasst werden, für das Gombás folgenden Ausdruck ableitete:

$$V_n = -\frac{4a\beta}{3\omega_n^2} \cdot \frac{\partial f(\omega_n, \omega_p)}{\partial \omega_n} + \frac{a\beta}{3\omega_n^2} \frac{\partial f(\omega_n, \omega_n)}{\partial \omega_n}. \quad (1)$$

(Bezüglich der hier und im weiteren benutzten Bezeichnungen siehe die oben angeführte Arbeit von Gombás.)

Zu dieser Wechselwirkungsenergie ist nach Gombás noch das sich aus der statistischen Formulierung des Pauliprinzips ergebende Zusatzpotential F_n zu

addieren das durch die Gleichung,

$$F_n = \frac{5}{3} \frac{\kappa_k}{\beta^2} \omega_n^2 \quad (2)$$

gegeben ist.

Das hieraus resultierende, auf das Neutron wirkende Potential, das sogenannte modifizierte Potential, lautet also folgendermassen:

$$\Phi_n = V_n + F_n. \quad (3)$$

In ähnlicher Weise kann man auch das auf ein Proton wirkende modifizierte Potential gewinnen. Ausser dem aus den Yukawaschen Kräften herrührenden Potential V_p ist auch noch das sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung der Protonen ergebende Coulombsche Potential zu berücksichtigen

$$\Phi_p = V_p + V_c + F_p. \quad (4)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde als der von der Entfernung abhängige Teil der Kernkräfte das Yukawasche Potential gewählt. *Gombás* wies nach, dass die Nukleonendichten in diesem Falle in guter Näherung der Gauss'schen Verteilung folgen [2], [3]. Die Grössen ω_n und ω_p können also in folgender Form angenommen werden:

$$\omega_n = \omega_{n0} e^{-\frac{1}{3} a^2 r^2 / r_0^2}; \quad \omega_p = \omega_{p0} e^{-\frac{1}{3} a^2 r^2 / r_0^2}. \quad (5)$$

Hier bezeichnet r die vom Kernzentrum gemessene Entfernung und r_0 den Wirkungsradius der Kernkräfte, während ω_{n0} und ω_{p0} Normierungskonstanten und a ein Variationsparameter sind. Im Falle des Kernes $^{208}_{82}\text{Pb}$ beträgt der Wert dieser Grössen:

$$\omega_{p0} = 4,002; \quad \omega_{n0} = 3,469; \quad a = 0,4574. \quad (5')$$

Setzt man die Gl. (5) in die Gln. (1) und (2) ein, so erhält man das modifizierte Potentialfeld des Kernes $^{208}_{82}\text{Pb}$ als Funktion der vom Kernzentrum gemessenen Entfernung.

2. Die Bindungsenergie des letzten Neutrons des Kernes $^{209}_{82}\text{Pb}$

Es wurde bereits erwähnt, dass der Kern $^{208}_{82}\text{Pb}$ aus lauter abgeschlossenen Nukleonenschalen aufgebaut ist. Der Kern $^{209}_{82}\text{Pb}$ enthält demnach ausser den abgeschlossenen Nukleonenschalen noch ein Neutron, von dem angenommen

nen werden, kann, dass es sich in dem durch die Gl. (3) ausgedrückten Potentialfeld bewegt. Die Bindungsenergie dieses letzten Neutrons des Kernes $^{209}_{82}\text{Pb}$ lässt sich aus der Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi_n + \Phi_n \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (6)$$

ermitteln u. zw. ist die Bindungsenergie des letzten Neutrons gleich dem kleinsten Energieeigenwert.

Da das Potential lediglich von der vom Kernzentrum gemessenen Entfernung r abhängt, kann ψ_n als Produkt einer radialen Wellenfunktion und einer Kugelfunktion Y_{lm} geschrieben werden. Der Grundzustand wird also durch folgenden Ansatz ausgedrückt:

$$\Psi_n = \frac{1}{r} R_n(r) Y_{00}(\vartheta, \varphi), \quad (7)$$

wo Y_{00} die Kugelfunktion bezeichnet, die der Nebenquantenzahl $l = 0$ und der magnetischen Quantenzahl $m = 0$ zugeordnet ist:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}.$$

Die Funktion $R_n(r)$ hat die Randbedingungen $R_n(0) = R_n(\infty) = 0$, die radiale Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2M} R_n'' + \Phi_n(r) R_n = E_n R_n \quad (8)$$

sowie die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty R_n^2 dr = 1$$

zu befriedigen.

Die Differentialgleichung (8) wurde numerisch (mit Hilfe der Methode von Adams—Störmer) in $\Delta r = 0,04 r_0$ Schritten gelöst, wobei sich für den Energieeigenwert ein Wert von

$$E_n = -2,65 \text{ MeV} \quad (9)$$

ergab. Erfahrungsgemäss beträgt dagegen die Bindungsenergie des letzten Neutrons des Kernes $^{209}_{82}\text{Pb}[4]$:

$$E_n^{emp} = - 3,74 \text{ MeV}.$$

3. Die Bindungsenergie des letzten Protons des Kernes $^{209}_{82}\text{Bi}$

Der Kern $^{209}_{82}\text{Bi}$ enthält ausser den abgeschlossenen Nukleonenschalen noch ein Proton, das sich in dem durch die Gl. (4) gekennzeichneten Potentialfeld bewegt. Die Bindungsenergie des letzten Protons des Kernes $^{209}_{82}\text{Bi}$ wird der kleinste Energieeigenwert der radialen Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2M} R_p'' + \Phi_p R_p = E_p R_p \quad (10)$$

sein. Für diesen Energieeigenwert wurde ein Wert von

$$E_p = - 7,75 \text{ MeV} \quad (11)$$

gefunden, während die empirisch ermittelte Bindungsenergie

$$E_n^{emp} = - 3,66 \text{ MeV}$$

beträgt.

4. Die Bestimmung des Wirkungsquerschnittes für die Streuung von thermischen Neutronen

Die thermischen Neutronen haben nur eine geringe aus der Wärmebewegung resultierende Energie. Im Falle kleiner Energien lässt sich nun der Streuquerschnitt am einfachsten mit der Methode der partiellen Wellen bestimmen u. zw. erhält man hierbei den Streuquerschnitt wie folgt[5] :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (12)$$

Hier ist k die Wellenzahl des einfallenden Neutronenstrahls, die mit der kinetischen Anfangsenergie der gestreuten Neutronen in folgendem Zusammenhang steht :

$$k^2 = \frac{2M}{\hbar^2} E. \quad (13)$$

Die Grössen δ_l sind Phasenkonstanten. Wie bekannt[5], ist die Phasenkonstante im Falle $l \gg kr_0$ praktisch gleich Null. Es genügt also in der Gl. (12) die Summierung auf jene Nebenquantenzahlen l zu beschränken die nicht viel grösser als kr_0 sind. Bei Neutronen mit kleiner Energie ist auch die Wellenzahl k sehr klein, so dass es genügt, die ersten paar Glieder der Summe über l zu berücksichtigen. Im folgenden seien die Berechnungen für thermische Neutronen ausführlich wiedergegeben. Die Energie dieser Neutronen beträgt weniger als 10 eV, so ist auch ihre Wellenzahl kleiner als $10^{-3} r_0^{-1}$. In diesem Falle genügt es, die der Nebenquantenzahl $l = 0$ entsprechende Phasenkonstante δ_0 zu bestimmen und den Streuquerschnitt aus der folgenden Formel zu berechnen:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0. \quad (14)$$

Die Phasenkonstante δ_0 wird durch das asymptotische Verhalten der zur Nebenquantenzahl $l = 0$ gehörenden radialen Wellenfunktion $R_n(r)$ bestimmt. R_n ist aus der radialen Wellengleichung zu ermitteln, die auf Grund der Gl. (13) in folgender Form angesetzt werden kann:

$$R_n'' + \left[k^2 - \frac{2M}{\hbar} \Phi_n \right] R_n = 0. \quad (15)$$

Hier ist Φ_n das auf das gestreute Neutron wirkende modifizierte Potential. Die Differentialgleichung geht bei grossen Werten von r in die Gleichung $R_n'' + k^2 R_n = 0$ über, deren allgemeine Lösung

$$R_n(r) \rightarrow \frac{A}{k} \sin(kr + \delta_0) \quad (16)$$

ausdrückt. Hier sind A und δ_0 durch die Randbedingungen bestimmt. Die Randbedingung $R(0) = 0$ bestimmt eindeutig die Grösse von δ_0 . Das so berechnete δ_0 ist nun in die Gl. (14) einzusetzen.

Die Lösung der Differentialgleichung (15) ist in Abb. 1 qualitativ veranschaulicht. Die Lösung für $R_n(r)$ nimmt schon vor der ersten Nullstelle a_0 das durch die Gl. (16) ausgedrückte asymptotische Verhalten an. Die Nullstelle wird also durch die Gleichung

$$ka_0 + \delta_0 = \pi \quad (17)$$

bestimmt. Wird nun durch die (numerische) Integration der Differentialgleichung (15) die Nullstelle a_0 der Wellenfunktion R_n ermittelt, so lässt sich die

Phasenkonstante δ_0 mit Hilfe der Gl. (17) wie folgt berechnen :

$$\delta_0 = \pi - ka_0.$$

Für den Streuquerschnitt erhält man

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2(ka_0). \quad (1)$$

Die Differentialgleichung (15) mit der Randbedingung $R_n(0) = 0$ wurde mit der numerischen Integrationsmethode von *Adams—Störmer* (in $\Delta r = 0,0$

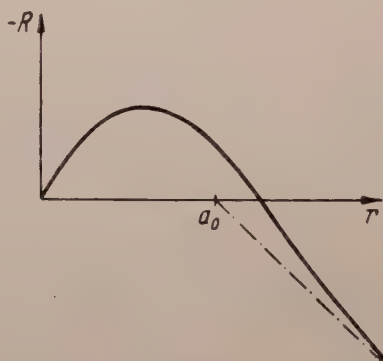


Abb. 1

Schritten) gelöst. Es ergab sich, dass die Nullstelle a_0 im Wellenzahlbereich $0 \leq k \leq 10^{-3} r_0$ praktisch unabhängig von k ist, wobei ihr Wert im Falle des Kernes $^{208}_{82}\text{Pb}$

$$a_0 = 5,18 r_0 = 7,02 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \quad (1)$$

beträgt. Der Wirkungsquerschnitt für die Streuung thermischer Neutronen am Kern $^{208}_{82}\text{Pb}$ ist also :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2(5,18 kr_0). \quad (2)$$

Da kr_0 kleiner als ein Tausendstel ist, kann die Sinusfunktion auf der rechten Seite der Gl. (20) in guter Näherung durch ihr Argument ersetzt werden. Führt man dies durch, so fällt aus dem Ausdruck für σ die Wellenzahl k heraus, so dass der Streuquerschnitt für thermische Neutronen von der Energie unabhängig wird :

$$\sigma = 4\pi(5,18r_0)^2 = 6,19 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2. \quad (2)$$

Erfahrungsgemäss ist der Wirkungsquerschnitt für die Streuung thermischer Neutronen am Kern 208 Pb tatsächlich von der Energie unabhängig und weist den nachstehenden Wert auf [6] :

$$\sigma^{emp} = 9,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

5. Die Bestimmung der Halbwertszeit des β -Zerfalls des Kernes $^{209}_{82}\text{Pb}$

Man kann sich den β -Zerfall des Kernes $^{209}_{82}\text{Pb}$ so vorstellen, dass sich das ausserhalb der abgeschlossenen Nukleonenschale befindliche Neutron in ein Proton umwandelt und inzwischen vom Kern ein Elektron emittiert wird. Der Kern $^{209}_{82}\text{Pb}$ wandelt sich durch den β -Zerfall in den Kern $^{209}_{83}\text{Bi}$ um.

Die Halbwertszeit T soll mit Hilfe einer vereinfachten Theorie des β -Zerfalls bestimmt werden. Zwischen dem Nukleonen- und dem Elektronenfeld sei die einfache Fermische (pseudovektorielle) Wechselwirkung angenommen. Es ist bekannt, dass sich diese Wechselwirkung bei den zulässigen β -Übergängen als eine gute Näherung erwiesen hat ; allerdings kann sie nicht zur Ermittlung der Auswahlregeln oder des Energiespektrums der verbotenen Übergänge verwendet werden. Da der β -Übergang des Kernes $^{209}_{82}\text{Pb}$ nicht verboten ist, verursacht die Näherung keinen wesentlichen Fehler. Als weitere Vereinfachung sei von der Coulombschen Wechselwirkung zwischen dem emittierten Elektron und dem Kern abgesehen. Mit diesen Vernachlässigungen lässt sich die Halbwertszeit T aus der folgenden Formel ermitteln [7] :

$$\frac{\ln 2}{T} = \frac{1}{\tau_0} |M|^2 f(w_0). \quad (22)$$

In dieser Formel bezeichnet M das Matrizenelement $M = \int \psi_n^* \psi_p dv$, das aus der Anfangswellenfunktion ψ_n und Endwellenfunktion ψ_p des im Kern seine Ladung ändernden Nukleon gebildet wird, während τ_0 eine Konstante von der Dimension einer Zeit ist, deren Wert $\tau_0 = 3 \cdot 10^3 \text{ sec}$ beträgt. Ferner bedeutet w_0 die Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand des Kernes in $m_0 c^2$ -Einheiten ; diese steht mit der maximalen kinetischen Energie der emittierten Elektronen im folgenden Zusammenhang :

$$w_0 = \frac{\varepsilon_0}{m_0 c^2} + 1. \quad (23)$$

Schliesslich bezeichnet f in der Gl. (22) folgende Funktion :

$$f(w_0) = \sqrt{w_0^2 - 1} \left(\frac{1}{30} w_0^4 - \frac{3}{20} w_0^2 - \frac{2}{15} \right) + \frac{1}{4} w_0 \ln (w_0 + \sqrt{w_0^2 - 1}). \quad (24)$$

Setzt man in den Ausdruck für M mit Hilfe der Gleichungen

$$\psi_n = \frac{1}{r} R_n(r) Y_{0,0}(\vartheta, \varphi); \quad \psi_p = \frac{1}{r} R_p(r) Y_{0,0}(\vartheta, \varphi)$$

die Eigenfunktionen $R_n(r)$ bzw. $R_p(r)$ der Eigenwertprobleme (8) und (10) ergibt sich für M der folgende Wert:

$$M = \int_0^\infty R_n R_p dr = 0,558. \quad (2)$$

Laut der Erfahrung beträgt die maximale kinetische Energie der emittierten Elektronen beim β -Zerfall des Kernes $^{209}_{82}\text{Pb}$ $\varepsilon_0 = 0,68$ MeV. Bei Heranziehung dieses empirischen Wertes ist $w_0 = 2,3$ und $f(u_0) = 0,63$. Setzt man die Angaben in die Gl. (22) ein, so erhält man für die berechnete Halbwertszeit

$$T = 2,94 \text{ Stunden},$$

während die empirische Halbwertszeit

$$T^{\text{emp}} = 3,32 \text{ Stunden}$$

beträgt [8].

6. Diskussion

Es wurde mit Hilfe des modifizierten Potentials die Bindungsenergie des letzten Neutrons des Kernes $^{209}_{82}\text{Pb}$ und des letzten Protons des Kernes $^{209}_{83}\text{Pb}$ berechnet, ferner der Wirkungsquerschnitt für die Streuung thermischer Neutronen am Kern $^{208}_{82}\text{Pb}$ und die Halbwertszeit des β -Zerfalls des Kernes $^{209}_{83}\text{Pb}$. In allen vier Fällen gelang es, eine grössenordnungsmässig gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den empirischen Werten zu erzielen. Mit Ausnahme der Bindungsenergie E_p für das Proton stimmen nämlich berechneten und die empirischen Werte innerhalb einer Fehlergrenze von bis 30% miteinander überein. Da diese vier Daten ein recht heterogenes Gebiet umfassen, ist diese grössenordnungsmässige Übereinstimmung nicht als zufällig zu betrachten.

Die Energie des Protons E_p liegt tiefer als die Energie des Neutrons, was mit dem empirischen Befund in Widerspruch steht. Dieser Widerspruch lässt sich — worauf schon Gombás in der vorangehenden Arbeit hingewiesen hat — voraussichtlich dadurch beheben, dass man die Dichteverteilung von Neutronen und Protonen als voneinander beträchtlich verschieden voraussetzt.

und zwar müsste man annehmen, dass sich die Protonen mehr im Kerninneren aufhalten und etwa eine Gauss'sche Dichteverteilung haben, so wie sie hier vorausgesetzt wurde, die Neutronen jedoch eine von dieser beträchtlich verschiedene Verteilung aufweisen, etwa von der Form, wie sie in der Fig. 3 der vorangehenden Arbeit von Gombás dargestellt ist.

LITERATUR

1. P. Gombás, Acta Phys. Hung., **5**, 511, 1956.
2. P. Gombás, Acta Phys. Hung., **1**, 329, 1952.
3. P. Gombás, Acta Phys. Hung., **2**, 223, 1952.
4. L. Rosenfeld, Nuclear Forces, Vol. II, S. 525. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1948.
5. L. I. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Co., Inc., New-York, 1949.
6. M. D. Whitaker und W. C. Bright, Phys. Rev., **60**, 155, 1941.
7. L. Rosenfeld, Nuclear Forces, Vol. II, Appendix 1, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1948.
8. A. M. Feingold, Rev. Mod. Phys., **23**, 10, 1951.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОСТОЯННЫХ ЯДРА $^{208}_{82}\text{Pb}$ НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЯДРА

Д. КИШДИ

Резюме

При помощи модифицированного потенциала взаимодействия атомных ядер и нуклеонов определилась энергия связи крайнего нейтрона ядра $^{208}_{82}\text{Pb}$ и крайнего протона ядра $^{209}_{83}\text{Bi}$. Таким же образом определились также и эффективное сечение рассеяния термических нейтронов на ядре $^{208}_{82}\text{Pb}$ и время полураспада β излучения ядра $^{209}_{82}\text{Pb}$. Для этих величин получены следующие результаты: $E_n = -2,65 \text{ MeV}$, $E_p = -7,75 \text{ MeV}$, $\sigma = 6,19 \text{ барн}$ и $T = 2,94 \text{ часа}$. Эмпирические и вычисленные значения по порядку величин хорошо согласуются во всех четырех случаях.

RESONANCE OF PARAMAGNETIC FARADAY EFFECT IN $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, MnCl_2 AND CoCl_2 AT 3,37 cm WAVELENGTH

By
P. HEDVIG and Á. NAGY

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, DEPARTMENT OF ELECTROMAGNETIC WAVES, BUDAPEST

(Received 3. IX. 1955)

We have investigated the Faraday effect in several paramagnetic salts of the iron group elements near the paramagnetic resonance point $Hr = g\beta\nu$ (H being the d.c. magnetic field intensity in oersteds applied parallel to the microwave radiation; g the spectroscopic splitting factor; β the Bohr magneton, and ν the frequency of the microwave radiation in c/sec).

Near the resonance point the Faraday rotation changes sign as predicted theoretically by *Kastler* [1] and shown experimentally by *Ryter* and *Exterman* [2] for MnSO_4 , *Neprimerov* [3] for MnSO_4 and CuSO_4 , *Gozzini* [4] for MnSO_4 and MnCO_3 .

Our measurements were carried out in a cylindrical waveguide-section containing the probe. The waveguide was surrounded by a solenoid capable of generating a magnetic field up to 5000 oersteds. The waveguide propagated TE_{11} mode, 3,37 cm microwave radiation. The detector system was the same as described by *Ryter* and *Exterman* [2], — and could detect rotation as well as absorption. The length of the probe was 10 cm.

The main results are as follows: The manganous sulphate shows a great rotation near the resonance field of 3200 Oe. The maximum of the paramagnetic absorption curve coincides with the inversion point of the rotation angle — versus d. c. field intensity curve. The corresponding g factor is 1,98. The cupric sulphate shows great paramagnetic absorption with weak Faraday rotation. We found an inversion field intensity 2920 Oe — with a corresponding (g) factor of 2,18. That agrees very well with the measurements of *Neprimerov* [3].

MnCl_2 was investigated already by *Wilson* and *Hull* [5], but far from resonance. According to our measurements MnCl_2 shows a resonance effect of Faraday rotation at 3450 Oe, for 3,37 cm wavelength. The corresponding g factor is 1,84. The maximum of the specific angle of rotation is $\frac{\theta}{l} \approx \pm 5$ minutes/cm, l being the length of the probe. The measured curve is shown in Fig 1.

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ showed an inversion field of 3400 Oe corresponding to a g factor 1,87. The maximum of the specific angle of rotation is maximally $\pm 2,5$ minute/cm. (See Fig 2.)

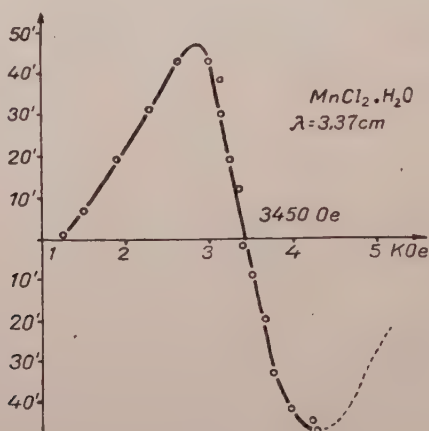


Fig. 1

The Faraday effect in CoCl_3 was very small and hard to detect. Still seems reasonable to state that there is an inversion point at 3150 Oe, corresponding to a g factor of 1,93. The maximum of the specific rotation was only about $\pm 0,3$ minute/cm.

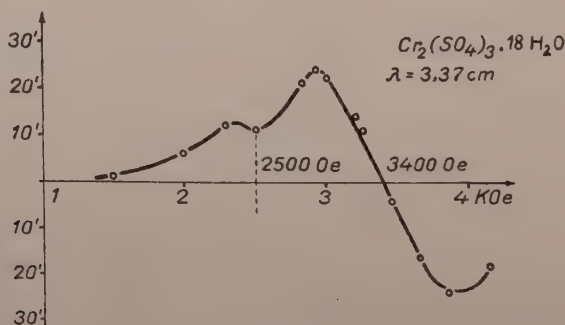


Fig. 2

The temperature of the probes — crystalline powders — was about 50°C , the diameter of the crystals was not larger than $1/\text{mm}$.

There seems to be an interesting phenomenon in the curve of $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ (Fig 2): The curve has a discrepancy at 2500 oersteds, that is 900 oersteds apart from the main inversion point. This result was reproduced in all measurements carried out with this probe. If this «fine structure of Farad

rotation spectrum» exists indeed, it is very weak; (approximately 0,05 minutes)/cm specific rotation angle.

REFERENCES

1. *A. Kastler*, *Comptes Rendus*, **228**, 1640, 1949.
2. *Ch. Ryter, R. Extermann, R. Lacroix*, *Physica*, **17**, 440, 1951; *Helv. Phys. Acta*, **23**, 539, 1950.
3. *H. Hennumperov*, *Ж. Эксп. Теор. Физики*, **26**, 511, 1954.
4. *A. Gozzini*, *N. Cimento*, **8**, 928, 1951.
5. *M. C. Wilson and G. F. Hull*, *Phys. Rev.*, **74**, 711, 1948.

TECHNISCHE BEMERKUNGEN ZUR ZÜCHTUNG VON EINKRISTALLEN AUS SCHMELZEN

Von

I. TARJÁN und GY. TURCHÁNYI

INSTITUT FÜR MEDIZINISCHE PHYSIK DER ROLAND-EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Eingegangen : 5. IX. 1955)

Die Herstellung von Einkristallen ist ein Problem, dem sowohl vom Gesichtspunkt der Wissenschaft als auch der Industrie eine grosse und aktuelle Bedeutung zukommt. Im nachstehenden sollen einige kleinere technische »Kunstgriffe« geschildert werden, die bei der Züchtung verschiedener Einkristalle im Laboratorium angewandt wurden.

1. Substanzen, die in freier Luft schnell zerfallen, werden gewöhnlich in starrwandigen Rohren gezüchtet. Es kommt hierbei jedoch häufig vor, dass beim Abkühlen des fertigen Kristalls — selbst dann, wenn das Abkühlen



Abb. 1

mehrere Tage hindurch erfolgt — entweder der Kristall oder das Rohr, oder sogar auch beide, infolge der Adhäsion und des Unterschiedes der Wärmeausdehnungskoeffizienten Sprünge erleiden. Zur Vermeidung dieser unangenehmen Erscheinung wurde z. B. bei der Züchtung von NaJ(Tl) -Kristallen nach der Methode von *Bridgmann* auf die folgende Weise vorgegangen. Das Ausgangsmaterial wurde in ein Rohr gegeben, das sich in seiner oberen Hälfte verbreiterte und dessen Form im allgemeinen der bei der Züchtung von Kristallen benutzten Form entsprach (Abb. 1). Das Rohr endete unten in einer

Kapillare, um ein polykristallines Wachstum zu verhindern, während der am oberen Ende befindliche Haken zum Aufhängen diene. Der fertige Kristall füllt bloss die untere Hälfte des Rohres aus. Die Temperaturverteilung des Ofens wurde so geregelt, dass bei Beendigung der Kristallisation selbst der kälteste Teil des fertigen Kristalls eine Temperatur aufwies, die um nur 20 bis 30° C unter dem Schmelzpunkt lag. Danach wurde der Ofen umgedreht und das Rohr an seinem unteren Ende aufgehängt. In dieser Lage wurde es solange erwärmt, bis der die Wand berührende Teil des Kristalls schmolz. Der abgetrennte Kristall fiel in den breiteren Teil des Rohres, wo er nur an einigen Punkten mit der Rohrwand in Berührung stand, so dass seine Abkühlung spannungsfrei stattfinden konnte. Auch die beim Schmelzen der Oberfläche

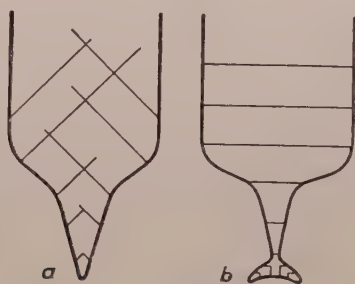


Abb. 2

entstandene Schmelze verursachte keine Störung, weil sie in den kugelförmigen Zusatzteil abfloss.

Noch eine Bemerkung. Es ist für die Orientation des zu wachsen beginnenden Kristalls nicht gleichgültig, wie der untere Teil des Rohres ausgebildet ist. In Abb. 2 werden zwei verschiedene Ausführungen gezeigt, wobei zugleich in beiden Fällen die häufig vorkommende Orientation der ersten Keimkristalle sowie auch die Lage der Rissflächen im wachsenden Kristall angegeben wird. Vom Gesichtspunkt der Verwendung der Kristalle scheint die in Abb. 2b gezeigte Ausbildung vorteilhafter zu sein, weil so, falls notwendig, vom fertigen Kristall ein grösseres Stück abgespalten werden kann.

2. Bei der Züchtung von Kristallen wird auf die Gleichmässigkeit des Wachstums in die verschiedenen Richtungen grosses Gewicht gelegt, was von den einzelnen Forschern in verschiedener Weise erreicht wird. Bei Anwendung des *Kyropoulos*-Verfahrens wurde bei den hier beschriebenen Versuchen das eine Mal der Keimkristall, das andere Mal der Tiegel gedreht. Die Drehung des Keimkristalls wurde — ohne dass die Drehung die Abkühlung gehindert hätte — so gelöst, dass auf das Kühlrohr ein verdrehbares Rohr gezogen und der Keim an dieses gebunden wurde.

Bei Drehung des Tiegels lag dieser auf einer Schamottescheibe, die auf einem Stab befestigt war, wobei dieser Stab durch eine am Boden des Ofens befindliche Öffnung hinausgeführt wurde und als Drehachse diente. Von den zwei Methoden erwies sich die letztere als vorteilhafter, da so in jeder Richtung gleiche Temperaturverhältnisse gewährleistet werden konnten, selbst dann, wenn die Heizung nicht symmetrisch war, während die beim Drehen des Keimkristalls aus den verschiedenen Richtungen eintreffenden unterschiedlichen Temperaturverhältnisse auch weiterhin im Tiegel bestanden. Obwohl man auch dann ein zylinderförmiges Wachstum erhielt, kann es dennoch nicht als gleichmässig bezeichnet werden, da es bei der Drehung des Keimkristalls in gewisse Richtungen rascher vor sich geht als bei Drehung in andere, je nachdem ob der Temperaturgradient der Schmelze in die betreffende Richtung grösser oder kleiner ist. Bei der Drehung des Tiegels war auch jener Umstand günstig, dass der Ofen gegenüber dem Tiegel und dem Kristall gehoben und gesenkt werden konnte, wodurch die Steigerung des Kristallwachstums in vertikaler Richtung und die vollständige Ausnutzung der Schmelze in einfacher Weise ermöglicht wurde.

3. Im Zusammenhang mit der Züchtung von NaJ(Tl) -Kristallen nach dem *Kyropoulos*-Verfahren erwähnt *R. B. Owen*, dass er nur bei langsamem Wachstum brauchbare Kristalle erhalten habe [1]. Unsere eigene Erfahrung ist, dass eine einfache Anwendung des *Kyropoulos*-Verfahrens bei NaJ(Tl) nicht zu Kristallen von guter Qualität führt. An der Oberfläche der Schmelze erscheinen nämlich Parasitenkristalle, das Wachstum geht in der einen oder der anderen Richtung sprunghaft vor sich; der Zuwachs wird wolkig, polykristallin. All dies unterbleibt, wenn man den Tiegel z. B. mit Halbringen aus Porzellan abdeckt. Die Abdeckung schützte nicht nur die Schmelze vor hineinfallenden Verunreinigungen, sondern mässigte auch die rasche und ungleichmässige Abkühlung der Oberfläche, so dass das Wachstum am Keimkristall durch die Regelung der durchgehenden Wärmeabfuhr gesteuert werden konnte. Ausserdem hemmte die Abdichtung auch das Einströmen der Luft zum leicht zersetzbaren NaJ(Tl) . Die Ringe wurden mit dem Fortschreiten des Kristallwachstums allmählich entfernt. Auf diese Weise gelang es, NaJ(Tl) -Kristalle von guter Qualität mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit wie andere Alkalihalogenuide zu züchten.

LITERATUR

1. *R. B. Owen*, *J. Sci. Instr.*, **28**, 221, 1951.

THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF NUCLEI

By
M. A. ZIEGLER

CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS, BUDAPEST

(Received 6. IX. 1955)

As is well known a close connection exists between the excitation energy and temperature of a physical system, i. e. the excitation of a nucleus corresponds to an increase in its temperature. In the investigation of nuclear reactions the problem arises to what extent the nuclear radius and volume depend on the increase of temperature [1], [2].

The variation of the volume with temperature is determined by the expansion coefficient, which is defined by

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p, \quad (1)$$

(the notation having the usual meaning).

The present paper deals with the theoretical estimation of the expansion coefficient of the nucleus. Because of the lack of an exact equation of state for nuclei a possible way to determine the expansion coefficient is to calculate it by means of various nuclear models. If the values obtained in this way do not differ greatly, the expansion coefficient can be regarded as determined in good approximation. In our calculations we use approximations valid at low temperatures.

§ 1

Let us consider the nucleus as a Fermi gas in a given volume V , at first neglecting the nuclear force interactions between the individual nucleons. The pressure as function of the volume and temperature in the degenerate Fermi gas is given by

$$p = C_1 \left(\frac{A}{V} \right)^{5/3} + C_2 (KT)^2 \left(\frac{A}{V} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

where

$$C_1 = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{20M}, \quad C_2 = \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{2/3} \frac{4\pi^2}{3} \frac{M}{h^2};$$

h is the Planck constant and M the nuclear mass. (For simplicity we assume the proton and neutron mass to be equal.)

Transforming equation (1) we get

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}. \quad (3)$$

Substituting (2) into (3) and omitting the terms of the order of T^2 we obtain instead of (1):

$$\alpha = B^{(1)} \cdot K^2 T$$

with

$$B^{(1)} = \frac{512\pi^4 M^2}{9h^4} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \cdot r_0^4; \quad (4)$$

here r_0 is the quotient of the nuclear radius and the cube-root of the mass number. Using the empirical value $r_0 = 1,37 \cdot 10^{-13}$ cm we get

$$B^{(1)} = 7,5 \cdot 10^{-13} \text{ MeV}^{-2}. \quad (5)$$

If the repulsive interactions between the individual nucleons are thought of as repulsive spheres around each nucleon [3] the nuclear pressure becomes

$$p = \frac{2}{5} C_3 \left(\frac{A}{V}\right)^{5/3} \left\{ \left[1 + \frac{5}{24} \frac{A}{V} v_n \right] + \frac{5\pi^2}{12} \frac{K^2 T^2}{c^2} \left(\frac{V}{A}\right)^{4/3} \left[1 - \frac{5}{6} \frac{V}{V} v_n \right] \right\}, \quad (6)$$

where

$$C_3 = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{8M};$$

C denotes the velocity of light and $v_n \left(= \frac{4\pi}{3} r_n^3\right)$ the volume of the repulsive sphere. Substituting (6) into (3) the expansion coefficient is given by

$$\alpha = B^{(2)} \cdot K^2 T$$

with

$$B^{(2)} = B^{(1)} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_n}{r_0}\right)^3 \right]. \quad (7)$$

As can be seen the correction is not significant because by inserting the value of r_n obtained from scattering experiments [4], the value of $B^{(1)}$ decreases by only about 10 per cent.

§ 2

In the following the expansion coefficient will be calculated by taking into account the nuclear force interactions between the nucleons.

The energy of a nucleus can be described as the sum of the kinetic and potential energy, the Coulomb energy and the temperature dependence of the potential energy being neglected:

$$E(R_1 T) = E_{pot}(R) + E_{kin}(R, K^2 T^2).$$

The state of equilibrium is obtained in the case when the function $E(R_1 T)$ is a minimum, that is

$$\left(\frac{\partial E}{\partial R}\right)_T = F(R, K^2 T^2) = 0. \quad (8)$$

Thus we have

$$K^2 T^2 = f(R).$$

If we assume for our case $T = 0$, $f(R)$ may be expanded in a Taylor series, and we get:

$$\frac{dR}{dT} = \frac{2}{\left(\frac{df}{dR}\right)_{R=R_0}} K^2 \cdot T. \quad (9)$$

Considering that $V = \frac{4\pi}{3} R^3$ and inserting (8) into (1) we get

$$\alpha = B^{(3)} \cdot K^2 T,$$

where

$$B^{(3)} = \frac{2}{R_0 \left(\frac{df}{dR}\right)_{R=R_0}}. \quad (10)$$

The value of $\left(\frac{df}{dR}\right)_{R=R_0}$ was obtained by means of *Bethe's* model [5]. *Bethe* assuming the potential energy between two nucleons in the form

$$V(r) = -GP_x e^{-\frac{r^2}{b^2}}$$

(here P_x is the Majorana type operator), derived a formula for the binding energy which, with proper choice of parameter values, gives the energy saturation of heavy nuclei. Using these values for G and b we get

$$B^{(3)} = 5,95 \cdot 10^{-13} \text{ MeV}^2. \quad (11)$$

As one can see from the comparison of (5), (7) and (11) the expansion coefficient of a nucleus is almost independent of the choice of the nuclear model and in good approximation its value can be taken as

$$\alpha = 6 \cdot 10^{-13} \cdot K^2 T g \cdot ad^{-1},$$

where $K = 0,86 \cdot 10^{-11} \text{ MeV grad}^{-1}$.

It should be noted that by means of (11) and (1) the temperature dependence of the nuclear radius can be obtained. We found that at an excitation energy of 100 MeV the radius increases by only 1 per cent. Thus it is evident that the thermal expansion of the nucleus gives rise to significant effects at high temperatures only.

I am indebted to G. Marx and G. Szamosi for valuable advice.

REFERENCES

1. G. Marx—G. Szamosi, Acta Phys. Hung. **5**, 189, 1955.
2. E. Bagge, Physikalische Zeitschrift, **44**, 462, 1943.
3. G. Szamosi, Acta Phys. Hung., **4**, 155, 1954.
4. R. Jastrow, Phys. Rev., **81**, 165, 1951.
5. H. A. Bethe—P. F. Bacher, Rev. Mod. Phys., **8**, 82, 1936.

INDEX

Tomus V

<i>A. Szalay and D. Berényi Sen.</i> : Unusual Radioactivity Observed in the Atmospherical Precipitation in Debrecen (Hungary) between April 22—December 31, 1952. — <i>А. Салаи и Д. Берёныи</i> : Наблюдение необыкновенной радиоактивности в осадках в период от 22-го апреля до 31-го декабря 1952 г. в г. Дебрецен	1
<i>Nikola St. Kalitzin</i> : Relativistische Wellengleichung des Nukleons. — <i>Никола Ст. Калицин</i> : Релятивистское волновое уравнение нуклеона	15
<i>J. Boros und S. Császár</i> : Zur elektrischen Leitung der NaCl- und KBr-Pastillen. — <i>Я. Борош и Ш. Часар</i> : Об электрической проводимости таблеток NaCl и KBr	33
<i>Gy. Gergely and P. F. Váradi</i> : A Simple Flame-Photometer of High Sensitivity. — <i>Д-г. Гергей и П. Ф. Варади</i> : Простой пламенный фотометр высокой чувствительности	51
<i>R. Gáspár und P. Csavinszky</i> : Über die Theorie der Bindung von zweiwertigen zweiatomigen Ionenmolekülen. Bindung der Erdalkalimetallhydroxyde. — <i>Р. Гаушпар и П. Чавински</i> : О теории связи двухвалентных двухатомных ионных молекул. О связи окисей	65
<i>R. Gáspár und B. Molnár</i> : Zur Theorie der Elektronenaffinität der Na- und K-Atome. — <i>Р. Гаушпар и Б. Мольнар</i> : К теории электронного сродства атомов Na и K	75
<i>S. Dési und Zs. Náray</i> : Circular Oscilloscope for Measuring Millimicrosecond Pulses. — <i>Ш. Деши и Ж. Нарай</i> : Полярный осциллоскоп с ждущей разверткой для измерения промежутков времени порядка 10^{-9} сек	83
<i>K. Nagy</i> : Die Quantentheorie der elektromagnetischen Strahlung in Dielektrika. — <i>К. Надь</i> : Квантовая теория электромагнитного излучения в диэлектриках ...	95
<i>G. Györgyi</i> : Über die Bewegung Diracscher Teilchen in Mesonenfeldern. — <i>Г. Дьердьи</i> : О движении дираковых частиц в мезонных полях	119
<i>P. Gombás</i> : Lösung der mit der Korrelation erweiterten Grundgleichung des statistischen Atoms für von Null verschiedene Drucke. — <i>П. Гомбаш</i> : Решение включающего в себе корреляцию основного статистического уравнения атома при отличающихся от нуля давлениях	123
<i>G. Schay</i> : Hans Falkenhagen, Elektrolyte (Buchbesprechung)	131
<i>L. Jánossy and Zs. Náray</i> : Decade Light Attenuator. — <i>Л. Яношиши и Ж. Нарай</i> : Декадный свето-регулятор	133
<i>P. Román</i> : Erhaltungsgesetze und Quantenmechanische Operatoren. — <i>П. Роман</i> : Теоремы сохранения и квантово-механические операторы	143
<i>Zs. Náray</i> : On the Reduction of the Dark Current in Photomultipliers. — <i>Ж. Нарай</i> : Изучение методов уменьшения темнового тока светочувствительных фотомножителей	159
<i>Zs. Náray</i> : Pulse-Generator for Producing Positive and Negative μsec Pulses. — <i>Ж. Нарай</i> : Генератор импульсов с положительной и отрицательной полярностью и миллимикросекундной длительностью	175

<i>G. Marx und G. Szamosi</i> : Die Oberflächenenergie angeregter Atomkerne. — <i>Дб. Маркс и Г. Самоши</i> : Поверхностная энергия возбужденных атомов	189
<i>G. Schay und P. Szabó</i> : Einige Bemerkungen zu einer von Brill und Pelzer vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung von Kristallit-Dimensionen. — <i>Г. Шай и П. Сабо</i> : Замечания к определению размера кристаллитов по методу Брилля-Пельцера	190
<i>L. Jánossy</i> : Remark on the Three Observed Effects of General Relativity. — <i>Л. Яношиш</i> : О трех эффектах общей теории относительности	215
<i>I. Fényes</i> : Eine Näherungsmethode vom WKB-Typ. — <i>И. Феньеш</i> : Метод приближения типа WKB	229
<i>I. Fényes</i> : Die Bestimmung der radialen und azimutalen Teile der Nullpunktsenergie beim statistischen Atommodell. — <i>И. Феньеш</i> : Определение радиальной и азимутальной части нулевой энергии статистической модели атома	235
<i>S. L. Malurkar</i> : Daily Total Cosmic Ray Indices at Huancayo and World Geomagnetic Indices and Magnetic Storms. — <i>Ш. Л. Малуркар</i> : Показатели суммарного дневного космического излучения в Гуанкао и геомагнитные показатели земли и магнитные бури	241
<i>P. Gombás und P. Szépfalusy</i> : Über eine Herleitung der Slaterschen halbempirischen Atomeigenfunktionen. — <i>П. Гомбаш и П. Сепфалуши</i> : Об обосновании полуэмпирической собственной атомной функции Слетера	259
<i>G. Marx</i> : Wolfgang Yourgrau, Stanley Mandelstam, Variational Principles in Dynamics and Quantum Theory (Book Review)	265
<i>L. Keszthelyi</i> : Absorption Measurements with Co^{60} Gamma Radiation — <i>Л. Кестхейи</i> : Измерения поглощения γ -излучения Co^{60}	269
<i>D. Kiss</i> : Measurement of the Mean Lifetime of μ -Mesons. — <i>Д. Кишиш</i> : Определение среднего времени жизни μ -мезонов	275
<i>Z. Bodó und I. Hangos</i> : Optics of Powder Materials. — <i>З. Бодо и И. Хангош</i> : Оптика порошков	295
<i>I. Ketskeméty und L. Szalay</i> : Polarisation der Lumineszenz und der Charakter der Absorptions- und Emissionsübergänge. — <i>И. Кечкемети и Л. Салаи</i> : Поляризация люминесценции и характер переходов излучения и поглощения	305
<i>P. Gombás und K. Ladányi</i> : Über ein statistisches Atommodell, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind. — <i>П. Гомбаш и К. Ладаньи</i> : О статистической модели атома, в которой электроны сгруппированы по главным квантовым числам	313
<i>P. Szépfalusy</i> : Über die Orthogonalität der Wellenfunktionen von Atomelektronen. — <i>П. Сепфалуши</i> : Об ортогональности волновых функций электронов атома	325
<i>P. Gombás und O. Kunvári</i> : Über die Zustandsgleichung der Edelgasatome. — <i>П. Гомбаш и О. Кунвари</i> : Об уравнении состояния атомов инертных газов	339
<i>T. Tietz</i> : Über die Abzählung der Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung im begrenzten Gebiete	347
<i>I. Lentei</i> : Die komplexen Lösungen der Schrödinger-Gleichung und die WKB-Methode	353
<i>G. Marx</i> : Zur Frage der Streuung von Photonen an Neutrinos	357
<i>Z. Gyulai</i> : Grimsehl, Lehrbuch der Physik (Buchbesprechung)	359
<i>K. Ladányi</i> : Zur Theorie der Edelmetalle. — <i>К. Ладаньи</i> : О теории благородных металлов	361

<i>J. Sawicki</i> : Note on the Nucleon Self-Action in the Classical Scalar Meson Field Theory. — <i>Й. Савицки</i> : К реакции нуклеонного собственного поля классической теории скалярного мезонного поля	381
<i>J. Erő</i> : Das Energiespektrum des Ionenstrahls einer Hochfrequenzionenquelle. — <i>Й. Эре</i> : Энергетический спектр ионных лучей радиочастотного источника ионов	391
<i>T. Mátrai</i> : Eine kinematische Deutung des Inertialsystems. — <i>T. Мампай</i> : О кинема- тической интерпретации инерционной системы	409
<i>Z. Gyulai</i> : Neuere Beiträge zur Physik der Kristalle. — <i>З. Дьюлай</i> : К физике кристаллов	425
<i>M. Edmond Grilloi</i> : Substances Minérales Cristallines à Emission Luminescente Infrarouge. — <i>Е. Грийо</i> : Кристаллические минеральные вещества с инфракрасным люминесцирующим излучением	445
<i>G. Szamosi</i> : Die relativistische Bewegung des Massenpunktes bei einer allgemeinen Kraft- annahme. — <i>Г. Самоши</i> : Релятивистское движение материальной точки при общей силе	463
<i>I. Cornides</i> : The Radiofrequency Mass Spectrometer as an Analogue to the Optical Grating. — <i>И. Корнидес</i> : Радиочастотный масс-спектрометр как аналог оптической решетки	471
<i>P. Gombás</i> : Über die Verteilung der Elektronendichte in dem mit der kinetischen Energie- korrektur erweiterten statistischen Atommodell. — <i>П. Гомбаш</i> : О распределении плотности электронов в статистической модели атома дополненной коррек- цией кинетической энергии	483
<i>P. Gombás</i> : Über die Gruppierung der Elektronen nach der Hauptquantenzahl in der statistischen Theorie des Atoms. — <i>П. Гомбаш</i> : О группировке электронов по главному квантовому числу в теории статистической модели атома	503
<i>P. Gombás</i> : Über die Wechselwirkung von schweren Atomkernen mit Nucleonen. — <i>П. Гомбаш</i> : О взаимодействии тяжелых ядер с нуклеонами	511
<i>D. Kisdi</i> : Die theoretische Bestimmung einiger Konstanten des Kernes $^{208}_{82}\text{Pb}$ auf Grund des statistischen Kernmodells. — <i>Д. Кишди</i> : Теоретическое определение неко- торых постоянных ядра $^{208}_{82}\text{Pb}$ на основе статистической модели ядра	519
<i>P. Hedvig and Á. Nagy</i> : Resonance of Paramagnetic Faraday Effect in $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, MgCl_2 and CoCl_3 at 3,37 cm Wavelength.	529
<i>I. Tarján und Gy. Turchányi</i> : Technische Bemerkungen zur Züchtung von Einkristallen aus Schmelzen	533
<i>M. A. Ziegler</i> : Thermal Expansion Coefficient of Nuclei	537

